ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; M. BOURGEOIS, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; BOUTAN, ingén. des Mines; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
An. CARNOT, directeur des études de l'École des mines; CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. CLOEZ, répétit. à l'École polyt.; CUMENGE, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. municipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès-sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, docteur ès-sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; HERSEL, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz; MARGUIN, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (Stanislas), aide natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; NIVOIT, profes. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; PARMENTIER, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VERNEUIL, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME IV. — ANALYSE CHIMIQUE

TABLEAUX D'ANALYSE QUALITATIVE

Par M. L. PRUNIER
Chargé du cours de chimie analytique à l'École supérieure de Pharmacie

PARIS
V^VE CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49
1885

TABLEAUX

D'ANALYSE QUALITATIVE

Par M. L. PRUNIER,

CHARGÉ DU COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE



AVANT-PROPOS



De nos jours, la Chimie analytique ne se contente plus de garder dans les applications techniques la large place qu'elle a de tout temps occupée. Nous la voyons pénétrer peu à peu dans le domaine de la pratique générale et finalement arriver dans le détail journalier de la vie.

Plus que jamais, par conséquent, son étude est à l'ordre du jour. Mais cette étude, si importante dans son objet, comme dans ses résultats, il faut bien reconnaître qu'elle présente certains côtés arides et de sérieuses difficultés, surtout pour les commençants.

Les tableaux d'analyse qualitative que nous publions ici ont été dressés en vue de servir de guide aux premiers pas de ceux qui commencent, au laboratoire, l'étude de l'analyse chimique.

Déjà, ces tableaux ont été mis entre les mains d'un certain nombre d'élèves; ils leur ont été présentés et expliqués à la leçon, en même temps que nous en avons vérifié devant eux et avec eux le fonctionnement dans tous ses détails.

Le point de départ est tiré des tableaux classiques de Balard, qui ont formé tant de générations de chimistes. Il a suffi, dans la plupart des cas, de les mettre au courant de l'état actuel de la science.

L'esprit général, et jusqu'au mécanisme fondamental de ces tableaux a donc été soigneusement conservé. Toutefois quelques additions ou modifications étaient devenues nécessaires afin d'en rendre le maniement plus commode aux élèves.

En premier lieu, nous avons adopté la division de la recherche des bases par groupes de métaux, ce qui permet de fractionner le tableau d'ensemble, tout en lui conservant la clarté qui constitue le principal avantage de ce mode de représentation.

Dans chaque groupe, les composés qu'il s'agit de reconnaître sont divisés en deux catégories suivant qu'ils sont usuels ou rares. Les premiers sont mis en avant d'une

manière toute spéciale et l'ensemble du tableau est disposé de façon à conduire avant tout à leur détermination rapide.

Les seconds, recherchés seulement dans des cas exceptionnels, sont presque toujours réunis dans un Appendice complémentaire; et, dans tous les cas, le caractère adopté pour le nom de chaque corps est différent selon qu'il appartient à la première ou à la seconde catégorie.

L'effort et l'attention sont donc appelés en premier lieu sur les corps écrits en gros caractères et, pour la première année tout au moins, les élèves feront bien de s'occuper de ceux-là d'une manière à peu près exclusive.

Ayant toujours en vue les conditions dans lesquelles les élèves doivent opérer, nous avons écarté les procédés qui exigent un laps de temps un peu considérable (quelques heures par exemple) pour effectuer une réaction ou une séparation.

Certaines de ces méthodes sont excellentes en elles-mêmes, et dans l'enseignement oral leurs avantages sont soigneusement mis en lumière, mais elles ne sauraient sans inconvénient être proposées à des élèves qui n'ont ordinairement devant eux que quelques heures pour terminer leur analyse.

Enfin nous nous sommes attaché à réduire en quelque sorte au strict nécessaire les tableaux dichotomiques, par lesquels l'élève doit être conduit presque forcément à la détermination proprement dite.

Dans les tableaux, en effet, il importe surtout de ne pas diviser l'attention et de ramener autant que possible l'opération à la simple constatation de deux faits aussi dissemblables que possible.

Mais on sait que, dans la réalité, les choses ne se présentent pas toujours aussi nettement dégagées de toute complication extérieure.

C'est pourquoi nous annexons à chaque tableau :

En premier lieu, les remarques ou indications expérimentales nécessaires pour en assurer le fonctionnement pratique.

En second lieu, un système de vérifications individuelles pour chacun des corps qu'il s'agit de reconnaître.

Ces vérifications, indispensables à des élèves pour leur permettre de se prononcer définitivement, sont, autant que possible, empruntées à un ordre de faits différent ou l'éloigné de celui qui sert de base aux séparations du tableau.

C'est ainsi, par exemple, qu'un ensemble de réactions effectuées par voie humide sera avantageusement contrôlé par un caractère obtenu par voie sèche.

Vingt-deux tableaux, d'étendue et d'importance fort inégales, composent cet abrégé schématique et constituent une série en quelque sorte graduée quant à la difficulté.

Le premier est consacré à une vue d'ensemble.

Le second aux essais par la Voie sèche, base des essais préliminaires dans la méthode générale.

Les quatorze tableaux qui suivent résument la méthode par VOIE HUMIDE.

Commençant d'abord par indiquer la subdivision en groupes sous l'influence des réactifs généraux, on envisage ensuite la détermination de la base, ou de l'acide d'un sel isolé, ce qui revient à présenter les caractères des sels principaux à la place et dans la forme avec lesquelles il importe que l'élève se familiarise aussi rapidement que possible.

Vient ensuite la détermination des sels mélangés. Ici commencent les difficultés véritables.

Pour la recherche des bases, le tableau général a été fractionné en sept tableaux partiels, correspondant aux sept groupes des métaux.

Ce fractionnement a pour but de faciliter l'usage des tableaux dans les laboratoires où les élèves sont en grand nombre.

Mais pourquoi sept groupes au lieu de six ?

On sait que Balard avait admis un sixième groupe formé des métaux nont les chlorures sont insolubles.

En effet, l'essence même de la science analytique consiste à profiter, quand l'occasion s'en présente, des séparations qui s'appliquent avec une exactitude suffisante à plusieurs corps voisins, pour en faire une catégorie à part, et, au besoin, un groupe nouveau dont l'étude devient dès lors plus facile. Ce n'est pas compliquer, c'est analyser dans le sens étymologique et technique.

Dans ce même ordre d'idées, et d'accord avec un certain nombre d'auteurs, nous ne voyons pas d'inconvénient à admettre un septième groupe formé aux dépens de celui qui résulte de l'action du sulfhydrate d'ammoniaque.

Tel qu'il est constitué dans la méthode de Balard, ce groupe demeure extrêmement chargé comme nombre d'éléments, hétérogène par la composition, difficile et compliqué dans la recherche.

Aussi nous paraît-il avantageux, même pour les débutants, de séparer tout d'abord les *sesquioxydes* d'avec les *sulfures* précipitables par le sulfhydrate, et c'est ce qui est réalisé avec une suffisante exactitude par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, qui laissent la liqueur toute préparée pour la précipitation ultérieure par le sulfhydrate lui-même.

Dans le cas où le problème se complique de la présence des sels insolubles, il est avantageux encore d'alléger cet ensemble de toute la masse des sulfures proprement dits, renvoyés dans un groupe dont la composition désormais fixée, et en quelque sorte normale, permet d'adopter pour le traitement une méthode invariable.

En conséquence, la détermination des éléments précipitables par le chlorhydrate et l'ammoniaque doit se traiter différemment suivant qu'il s'agit des sesquioxydes seulement, ou qu'il faut en outre s'occuper des sels terreux insolubles.

Deux tableaux sont donc ici nécessaires.

L'un est applicable aux sesquioxydes seulement. Dans ce cas le groupe devient homogène, et c'est ainsi qu'il convient de le présenter aux élèves pour commencer.

Le quatrième tableau envisage le traitement de ce groupe simplifié et en quelque sorte normal.

Il en est autrement dès que les sels terreux insolubles interviennent. C'est là, comme toujours, que les difficultés s'accumulent.

Bien que la complication provenant des sulfures ait été écartée, l'ensemble est loin encore d'être homogène (sesquioxydes, acides, métaux terreux, etc.).

Il faut donc changer de méthode ou plutôt il en faut employer plusieurs, si l'on ne veut s'exposer à laisser passer inaperçus des éléments parfois de première importance (phosphate de chaux, etc.).

Un tableau spécial envisage ce cas compliqué qu'il sera prudent pour les élèves de n'aborder qu'après avoir franchi les premières difficultés qui résultent de l'étude des groupes régulièrement constitués.

Nous plaçons dès lors ce tableau à la fin de la série qui concerne la recherche des bases, en l'intitulant Groupe IV (*bis*), ce qui signifie qu'il est destiné à compléter la recherche ébauchée seulement dans le premier tableau du groupe IV.

D'autre part, c'est une véritable analyse spéciale enclavée dans la méthode générale et qui comporte la détermination de métaux appartenant à quatre groupes différents, en même temps que d'acides variés, et même organiques (oxalate), qui doivent être caractérisés à cet endroit, puisqu'on est exposé à ne plus les rencontrer dans la suite de l'analyse.

A ce point de vue c'est aussi une transition toute marquée qui conduit aux tableaux de la détermination des acides mélangés.

La reconnaissance des acides, dans un mélange de sels dissous, reste toujours l'un des problèmes les plus ardus de l'analyse qualitative. Deux tableaux sont consacrés à cette recherche. Le premier n'envisage que les acides usuels. Le second tient compte de certains acides plus rares.

Quand il s'agit d'acides, la séparation des groupes est beaucoup moins nette que pour les bases. Il pourrait donc y avoir inconvénient à fractionner les tableaux.

Dans ceux qui sont consacrés à ce sujet, on trouvera certaines modifications ayant pour objet de parer soit à la précipitation incomplète de quelques acides à l'état de sels de baryte (sulfite, hyposulfite, etc.), soit aux perturbations qui résultent de la présence des acides les moins oxygénés du chlore, du soufre ou du phosphore quand on vient à précipiter par le nitrate d'argent.

Enfin la dissolution de la substance à analyser et l'examen rapide des principaux sels insolubles dans les acides terminent ce qui a trait à la voie humide.

Comme spécimen de Méthode mixte nous donnons un abrégé de l'analyse pyrognostique de M. Bunsen, dont les résultats rapides et parfois si concluants viennent combler heureusement plusieurs lacunes de la méthode générale.

Quant à l'analyse organique, on sait que l'analyse immédiate ne peut guère se résumer dans des tableaux élémentaires.

Nous nous contentons de deux tableaux très simplifiés, consacrés aux alcalis et acides organiques les plus usuels, envisagés surtout comme complément des recherches minérales du même genre.

On ne trouvera pas ici de tableaux pour l'analyse biologique, qui n'est en somme à l'heure actuelle qu'un recueil de procédés spéciaux.

Nous n'en donnons pas non plus pour l'Analyse des Gaz qui vient d'être récemment traitée avec détails dans cette Encyclopédie par M. Ogier. Nous y renvoyons le lecteur.

Malgré tout le soin apporté dans le choix et l'agencement des réactions, nous ne saurions nous faire l'illusion de croire que la méthode, telle que nous la résumons ici, ait dit son dernier mot, ni que l'ensemble soit exempt de lacunes.

Une expérience qui date déjà de près de quinze années, pendant lesquelles nous n'avons pas cessé d'être en contact avec les élèves, nous a montré combien il est difficile de satisfaire à toutes les données du problème.

Il n'est pas, à notre connaissance, de tableaux ou de méthodes élémentaires irréprochables, à moins de les restreindre à un nombre de cas tellement limité qu'ils deviennent impropres à servir dans une recherche courante.

Sans avoir l'ambition d'atteindre la perfection, nous avons cherché à éviter une complication de nature à compromettre la clarté du système, sans tomber dans un exclusivisme trop absolu, ni dans une sélection trop rigoureuse.

D'ailleurs un tableau vaut surtout par la manière dont on le met en œuvre et par les explications dont on l'accompagne. Rien à cet égard ne saurait suppléer l'enseignement oral, la leçon appuyée d'expériences, et la répétition au laboratoire, en prenant soin de montrer les avantages de la méthode, et les circonstances dans lesquelles elle atteint pleinement son but, sans chercher d'autre part à en déguiser les points faibles.

Les quelques observations ou remarques qui accompagnent les tableaux ci-dessous ne sauraient évidemment combler cette lacune, mais la discussion des méthodes, la description des opérations générales, celle des réactifs et de leur emploi, ne peuvent trouver place dans un opuscule de la nature de celui-ci, dont l'application consiste uniquement à guider, au laboratoire, les premiers pas des commençants auxquels il est tout particulièrement destiné. Il mettra sous leurs yeux, au courant même de leur analyse, un abrégé de la méthode pouvant jalonner le chemin à parcourir, et donner des indications suffisantes pour n'être pas obligé à tout instant de feuilleter les ouvrages spéciaux.

Notre plus grand désir serait satisfait si cet opuscule aidait si peu que ce soit

les débutants à traverser sans découragement la période on peut dire ingrate de ce genre d'études : période dans laquelle l'élève quitte les livres pour engager avec la matière une lutte laborieuse et dont il faut que sa persévérance le fasse sortir vainqueur.

Le résultat, il est vrai, en est capital, puisqu'il ne s'agit de rien moins que de s'assimiler la substance de la science elle-même, en ce qu'elle a de plus solide, de plus immédiatement applicable.

Mais, dans cette phase critique, autant les difficultés sont apparentes et nombreuses, autant les progrès sont lents et en quelque sorte insensibles, au moins pour commencer.

On ne saurait donc accumuler trop d'efforts et de soins pour écarter à cet endroit les obstacles, afin, surtout, de ne pas rebuter les élèves.

Les tableaux qui vont suivre n'ont pas d'autre objet : et nous devons maintenant résumer en quelques mots la manière dont les débutants feront bien de les employer.

Il est essentiel de graduer les difficultés de façon à ne jamais proposer aux élèves que des problèmes faciles à résoudre avec un peu de soin et d'attention. C'est pourquoi on évitera toute hâte intempestive ; au besoin même, il ne faudra pas craindre de répéter les choses essentielles, ou de les présenter à nouveau sous des aspects variés.

On commencera donc par répéter les principales réactions des bases ou acides isolés, en s'attachant à préciser les conditions dans lesquelles ces réactions deviennent caractéristiques pour chaque corps, pris d'abord isolément.

En même temps l'élève s'accoutume à opérer aussi par la voie sèche, et à contrôler l'un par l'autre ces deux procédés d'investigation.

Il effectue de la sorte une revision expérimentale et pratique qui le familiarise avec les réactions elles-mêmes, et surtout avec le groupement et les relations des composés qu'il aura plus tard à distinguer les uns des autres.

Ainsi préparé il peut aborder l'étude des mélanges, c'est-à-dire l'analyse proprement dite. Il s'exercera premièrement à reconnaître les bases de deux sels dont les métaux sont pris dans deux groupes différents, puis dans le même groupe.

Enfin, sans sortir des métaux usuels, on les associera d'une manière quelconque.

Une fois maître de ce premier ensemble, il fera sur les acides les plus ordinaires une recherche du même genre.

Plus tard il passera à des analyses déjà plus délicates, telles par exemple que celles où l'on voit intervenir les sels terreux insolubles du groupe IV (*bis*) par exemple.

Enfin et successivement il tiendra compte des métaux qui figurent dans les appendices, ou qui sont inscrits en petits caractères.

Et de même, pour les acides, il envisagera le second tableau dans lequel la complication est plus marquée, en s'aidant au besoin de la méthode pyrognostique, de l'analyse spectrale, etc.

Il terminera par les recherches sur les alcalis et acides organiques, qui sont en quelque sorte le préliminaire de recherches plus rigoureuses encore, celles de la toxicologie par exemple.

C'est alors qu'il se rendra facilement compte non seulement du fonctionnement général de la méthode, mais des conditions qui président aux séparations, les rendant faciles ou incomplètes, et transportant parfois certains corps en dehors de leur place régulière.

A partir de ce moment, l'étude de la chimie analytique devient pour lui une chose intéressante et curieuse : elle ouvrira devant lui des horizons nouveaux, en lui facilitant l'intelligence des moyens par lesquels il faut passer dans la pratique, pour atteindre le but ; elle lui suggérera les voies théoriques fécondes et le mènera comme par la main à des recherches originales d'abord, et peut-être même à quelqu'une de ces découvertes destinées à élargir le domaine de la science.

Arrivé à ce degré, l'élève, qui n'est plus un commençant, trouvera sans doute nos tableaux bien incomplets.

Et il aura raison, car ils ne sont plus faits pour lui, qui d'ailleurs est devenu capable de se passer de guide, et de modifier les méthodes, ou même d'en créer de nouvelles, selon les nécessités du moment.

Or tel est bien, en somme, le but qu'il s'agit d'atteindre.

Essais préliminaires : Caractères organoleptiques. Propriétés physiques : Réaction au tournesol. Essai au tube fermé par un bout. Grillage au tube ouvert.

Méthodes analytiques : Voie sèche. Voie humide. Méthodes mixtes. Analyse qualitative. Séparation des corps. Analyse quantitative.

Opérations générales : Dissolution. Filtration. Évaporation. Calcination. Précipitation, etc.

Réactifs : Réactifs généraux. Réactifs spéciaux.

I. Analyse minérale.
- Qualitative.
  - Voie sèche. . . . . . Analyse au chalumeau.
  - Voie humide. . . . .
    - 1. Détermination d'un corps unique. . . { Élément isolé, base ou acide.
    - 2. Analyse d'un mélange. . . . . . { Plusieurs éléments, Bases ou acides.
  - Méthodes mixtes. . .
    - Analyse pyrognostique.
    - — spectrale.
    - — électrolytique.
    - — microscopique.
- Séparation des corps. Formes principales.
- Quantitative (Dosages).
  - Voie sèche. . . . . . Calcination. Coupellation.
  - Voie humide . . . . { *Pesée directe.* Cristallisation, précipitation, etc. *Méthodes volumétriques.* Liqueurs titrées.
  - Méthodes mixtes. . Électrique, etc.
- Procédés spéciaux : Docimasie (alliages). — Eaux minérales. — Eaux potables. — Terres. — Engrais, etc.

II. Analyse des gaz (Chimie pneumatique).
- Qualitative. { Voie sèche : Combustions. Détonations, etc. Voie humide : Absorptions.
- Séparation des différents gaz.
- Quantitative.
  - Voie sèche : Eudiométrie. Méthodes électriques.
  - Voie humide et méthodes mixtes : Absorption, etc.
  - Méthodes mixtes.
- Procédés spéciaux : Air atmosphérique. — Gaz d'éclairage. — Ozonométrie, etc.

III. Analyse organique.
- Qualitative (Voie sèche et voie humide).
  - 1. Détermination de la nature des éléments qui entrent dans la composition des matières organiques.
  - 2. Reconnaissance et séparation des principes immédiats (*Analyse immédiate*). { Opérations fractionnées. Solubilités. Dialyse. Fermentation. Pouvoir rotatoire, etc.
- Quantitative (Voie sèche et voie humide).
  - 1. Dosage des éléments (*Analyse élémentaire*).
  - 2. Dosage des principes immédiats.
    - Corps neutres : Alcoométrie. Saccharimétrie, etc.
    - Acides organiques principaux.
    - Alcalis organiques.
- Procédés spéciaux. { Essai des vins et boissons fermentées. Huiles et matières grasses. Farines. Sucres. Vinaigres. Opium. Quinquina.

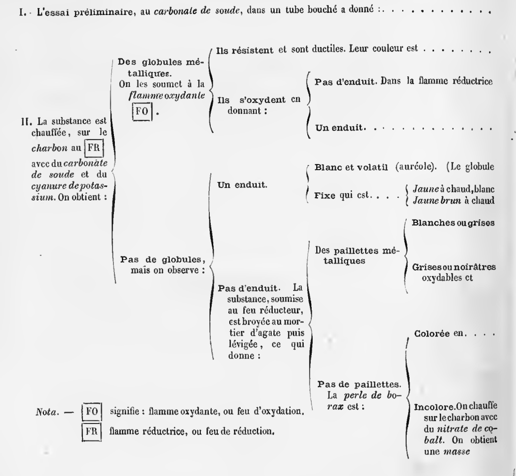
IV. Analyse biologique.
- Qualitative. { Reconnaître et séparer les principes immédiats dans { Urine, Lait, Sang, Humeurs, etc.
- Quantitative : Dosage des composés ci-dessus.
- Procédés spéciaux appliqués aux produits et liquides physiologiques ou pathologiques.



VOIE SÈCHE

VOIE SÈCHE

RECHERCHE DES BASES



I. L'essai préliminaire, au *carbonate de soude*, dans un tube bouché a donné :
- Globules gris . . . . **Mercure.**
- Vapeurs alcalines . . . . **Ammoniaque**

II. La substance est chauffée, sur le *charbon* au FR avec du *carbonate de soude* et du *cyanure de potassium*. On obtient :

- **Des globules métalliques.** On les soumet à la *flamme oxydante* FO.
  - **Ils résistent** et sont ductiles. Leur couleur est . . . .
    - Jaune . . . . **Or.**
    - Blanc . . . . **Argent.**
  - **Ils s'oxydent** en donnant :
    - **Pas d'enduit.** Dans la flamme réductrice les globules métalliques sont . . . .
      - Rouges . . . . **Cuivre.**
      - Blancs . . . . **Étain.**
    - **Un enduit** . . . .
      - Blanc et mobile (auréole) . . . . **Antimoine.**
      - Jaunâtre et fixe. Le globule est :
        - *Cassant* . . . . **Bismuth.**
        - *Malléable.* La flamme est . .
          - Bleuâtre . . . . **Plomb.**
          - Verte . . . . **Thallium.**
- **Pas de globules,** mais on observe :
  - **Un enduit.**
    - **Blanc et volatil** (auréole). (Le globule manque souvent par suite d'oxydation) . . . . **Antimoine.**
    - **Fixe** qui est . . . .
      - *Jaune* à chaud, blanc à froid . . . . **Zinc.**
      - *Jaune brun* à chaud comme à froid . . . . **Cadmium.**
  - **Pas d'enduit.** La substance, soumise au feu réducteur, est broyée au mortier d'agate puis lévigée, ce qui donne :
    - **Des paillettes métalliques**
      - **Blanches ou grises** et inattaquables dans la flamme oxydante . . . . **Platine et congénères.**
      - **Grises ou noirâtres** oxydables et
        - **Magnétiques.** La *perle de borax* est :
          - *Rouge* à chaud, jaune à froid dans FO . . . . **Fer.**
          - *Grisâtre* à froid . . . . **Nickel.**
          - *Bleue* dans FO comme dans FR . . . . **Cobalt.**
        - **Non magnétiques.** La perle est d'un *gris foncé* . . . . **Tungstène. Molybdène.**
    - **Pas de paillettes.** La *perle de borax* est :
      - **Colorée en** . . . .
        - *Jaune* dans la flamme oxydante, *vert* dans la flamme réductrice . . . . **Uranium.**
        - *Rouge* à chaud, *vert* à froid . . . . **Chrome.**
        - *Violet* dans la flamme oxydante . . . . **Manganèse.**
      - **Incolore.** On chauffe sur le charbon avec du *nitrate de cobalt*. On obtient une *masse*
        - **Infusible et colorée en** . . . .
          - Bleu . . . . **Aluminium.**
          - Rose (après refroidissement) . . . . **Magnésium.**
        - **Incolore.** On observe la couleur de la *flamme* . . .
          - Vert tirant sur le jaune . . **Baryum.**
          - Rouge vif . . . . **Strontium.**
          - Jaune rougeâtre . . . . **Calcium.**
          - Violet pâle . . . . . . **Potassium.**
          - Jaune . . . . **Sodium.**
          - Pourpre . . . . . . **Lithium.**
          - Bleu . . . . **Cæsium.**
          - Violet rouge . . . . . . **Rubidium.**

Nota. — FO signifie : flamme oxydante, ou feu d'oxydation.
FR flamme réductrice, ou feu de réduction.

RECHERCHE DES ACIDES

On caractérise immédiatement par voie sèche :

1. Les **composés arsenicaux**, par l'odeur qui se dégage quand on les grille sur le charbon.

2. Les **composés sulfurés et acides de soufre**, en prenant la masse soumise à l'action du *carbonate de soude* dans la flamme réductrice sur le charbon, et la traitant par quelques gouttes d'eau. Le liquide noircit l'*argent* ou le *papier de plomb*. On peut même distinguer les sulfures d'avec les séléniures au moyen du *nitroprussiate de soude*, qui est sans action sur les séléniures.

3. L'**acide borique** se reconnaît facilement en chauffant sur un fil de platine la substance sèche et mêlée de *fluorure de calcium* et de *sulfate acide de potasse*. La flamme se colore en *vert* par suite de la formation du *fluorure de bore*.

4. L'**acide silicique** est décelé par l'essai à la perle de *sel de phosphore*, sur le fil de platine. On voit nager dans la *perle fondue* des flocons de silice qui reste insoluble.

Pour les autres acides, Voir ANALYSE PYROGNOSTIQUE.

VOIE SÈCHE. VÉRIFICATIONS.

On peut contrôler la plupart des résultats relatifs aux métaux en soumettant la matière, dans un tout petit tube bouché, à l'action de l'hyposulfite de soude cristallisé.

On chauffe pour arriver à la fusion aqueuse d'abord, puis la fusion ignée, et, d'après le métal qui se combine au soufre, on observe les colorations suivantes.

Mercure	sulfure	noir
Or	sulfure	noir
Argent	sulfure	noir
Cuivre	sulfure	noir
Étain	sulfure	brun
Antimoine	sulfure	rouge
Arsenic	sulfure	jaune.
Bismuth	sulfure	noir
Plomb	sulfure	noir
Zinc	sulfure	blanc
Cadmium	sulfure	jaune
Platine	sulfure	noir
Fer	sulfure	noir
Nickel	sulfure	noir
Cobalt	sulfure	noir
Molybdène	sulfure	brun
Uranium	sulfure	noir
Chrome	oxyde	vert
Manganèse	oxyde	vert

Pour les métaux alcalins et alcalino-terreux la vérification définitive est fournie par le spectroscope. Voir Analyse spectrale.

VOIE HUMIDE

VOIE HUMIDE

N° 3.

RÉPARTITION DES DIFFÉRENTS MÉTAUX EN SEPT GROUPES SÉPARÉS PAR L'ACTION DES RÉACTIFS GÉNÉRAUX

A la liqueur neutre, ou légèrement acide, on ajoute peu à peu de l'*acide chlorhydrique* tant qu'il se forme un précipité. .

- **Précipité**. . . . . Groupe I.
- **Liqueur**. On y fait passer du *gaz sulfhydrique* jusqu'à refus. . . . .
  - **Précipité**. On le soumet à l'action du sulfhydrate d'ammoniaque . . . .
    - Le précipité se *dissout*. . . . . Groupe II.
    - Le précipité est *insoluble* . . . . Groupe III.
  - **Liqueur**. On chasse l'acide sulfhydrique par l'ébullition. On ajoute ensuite du *chlorhydrate d'ammoniaque* et de l'*ammoniaque* . . . . . .
    - **Précipité**. Groupe IV.
    - **Liqueur** à laquelle on ajoute du *sulfhydrate d'ammoniaque*. . . .
      - **Précipité** . . . . Groupe V.
      - **Liqueur**. On verse du *carbonate d'ammoniaque* . . . . . .
        - *Précipité* Groupe VI.
        - *Liqueur*. . Groupe VII.

	MÉTAUX USUELS	MÉTAUX RARES
Groupe I.	Argent. Mercure (min.). Plomb.	Thallium (min.).
Groupe II.	Or. Platine. Arsenic. Antimoine. Étain.	Iridium. Molybdène, etc.
Groupe III.	Mercure (max.). Bismuth. Plomb. Cuivre. Cadmium.	Palladium. Osmium, etc.
Groupe IV.	Aluminium. Fer (max.). Chrome. Manganèse (max.). (*a*).	Glucinium. Uranium (max.). Zirconium-Cérium. Thorium. Lanthane, Didyme. Yttrium, Erbium, etc.
Groupe V.	Fer (min.). Nickel. Cobalt. Manganèse. Zinc.	Uranium (min.). Thallium (max.). Indium.
Groupe VI.	Baryum. Strontium. Calcium.	Cérium. — Thorium. Lanthane. — Didyme. Yttrium. — Erbium.
Groupe VII.	Magnésium. Lithium. Potassium. Sodium.	Rubidium. Cæsium.

(*a*) Outre les *sesquioxydes*, ce groupe, le plus complexe de tous, peut encore comprendre les sels terreux ou alcalino-terreux tels que phosphates, borates, fluorates, oxalates, silicates, etc., dissous dans la liqueur acide et reprécipités par l'ammoniaque. (Voir le tableau N° 13 (Groupe IV *bis*).

REMARQUES.

La seule remarque à faire, à propos de cette répartition des métaux en sept groupes, porte sur la présence possible d'un même élément dans deux groupes distincts ou même éloignés.

On voit en effet le plomb figurer dans les groupes I et III, de même que le mercure; le thallium, dans les groupes I et V; le fer et le manganèse, dans les groupes IV et V, etc.

Il convient de dire ici, une fois pour toutes, qu'un traitement analytique peut se comporter à l'égard d'un même métal d'une façon très différente selon les conditions où l'on se trouve placé.

Déjà, dans le tableau n° 2 pour les essais par voie sèche, nous voyons l'antimoine figurer à deux endroits, suivant qu'il fournit ou non un globule métallique; et il semble, au premier abord, qu'il y ait là une cause d'incertitude. Un examen plus attentif montre bientôt qu'il s'agit seulement d'une oxydation plus ou moins soutenue qui, d'après la quantité de métal volatil sur laquelle on opère, laissera subsister le globule, ou l'oxydera totalement. Au fond, la réaction est la même et ne cesse pas d'être caractéristique.

De même, par voie humide, la solubilité du chlorure de plomb fera rencontrer ce métal dans le premier groupe s'il y en a beaucoup, dans le troisième s'il y en a peu.

Ailleurs c'est une question de degré d'oxydation.

On connaît en effet deux séries de sels au *maximum* ou au *minimum* pour le mercure, l'étain, le fer, le manganèse, le thallium, l'uranium, etc. Au point de vue analytique, les sels de mercure au minimum diffèrent des sels au maximum autant, on peut le dire, que les sels de deux métaux distincts, tels que le nickel et le colbat. Rien de plus naturel, dès lors, que de les voir séparés et placés dans des groupes différents sous l'influence des réactifs généraux.

N° 4.

DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL DISSOUS DANS L'EAU

(Right-hand column: **VÉRIFICATIONS.**)

On verse dans [LP] de l'*acide chlorhydrique* en léger excès; on obtient alors:

- **Un précipité.** On le traite par l'*ammoniaque*. Il y est:
  - **Insoluble:**
    - mais reste *blanc* → **Plomb.** — Voie sèche. Globule métallique malléable. La solution du précipité dans l'eau bouillante cristallise par refroidissement, l'eau mère précipite par SO^3HO.
    - mais devient *noir* → **Mercure** (*min.*) — [LP] donne sur une lame de cuivre une tache de mercure volatil. Le mercure volatilisé se colore en rouge par la vapeur d'iode.
  - **Soluble** → **Argent.** — Le précipité par HCl est soluble dans AzH^3, il reparaît par addition d'AzO^5,HO. Voie sèche : Globule blanc *inoxydable*.
- **Pas de précipité.** On fait passer dans la liqueur un courant de HS (terminer à chaud pour précipiter l'acide arsénique, le platine, etc.); il se forme:
  - **Un précipité** (1). On laisse déposer, on décante la liqueur et on verse sur le précipité AzH^4S; le précipité y est:
    - **Soluble:**
      - et de **Couleur foncée** (noir ou brun), ajouter à [LP] AzH^4Cl:
        - **Précipité jaune cristallin se formant par l'agitation** → **Platine.** — Le précipité donne par calcination le platine métallique.
        - **Rien.** — Faire bouillir [LP] avec *acide oxalique*:
          - Précipité d'or métallique → **Or.** — Le sulfure ou le *sel sec* donne par calcination l'or métallique. Coloration *pourpre* avec le mélange de proto et de persel d'étain. Voie sèche : Globule d'or inoxydable.
          - Rien → **Étain** (*min.*). — Le *sel sec* calciné avec KCy au rouge sombre, donne globule blanc malléable. Avec HgCl précipité *blanc* à froid (Hg^2Cl) et *gris* (Hg) à l'ébullition.
      - et de **Couleur claire** (jaune plus ou moins orangé), traiter à chaud par AzH^4OCO^2; le précipité est:
        - **Soluble** → **Arsenic.** — Appareil de Marsh.
        - **Insoluble.** Ajouter à [LP] un morceau de *zinc* et traiter par HCl le métal précipité:
          - Le *métal se dissout* et la liqueur obtenue précipite en brun par HS → **Étain** (*max.*). — Le *sel sec* calciné avec KCy au rouge sombre, donne un *globule blanc malléable*. Ne réduit pas HgCl.
          - Le *métal se dissout difficilement* et la liqueur obtenue précipite faiblement en jaune par HS → **Antimoine.** — Appareil de Marsh. Voie sèche : Globule *cassant* (quand il y en a un) avec *auréole très mobile*.
    - **Insoluble.** Le précipité était:
      - **Jaune** → **Cadmium.** — [PL] donne par AzH^3 un précipité blanc, très soluble dans un excès.
      - **Noir.** — Ajouter à [LP] quelques gouttes de SO^3HO, il se forme:
        - **Un précipité blanc** (2) (Pb se retrouve ici à cause de la solubilité de son chlorure) → **Plomb.** — Par SO^3HO, précipité insoluble dans les acides, soluble dans l'acétate d'ammoniaque. Voie sèche : Globule *malléable*.
        - **Pas de précipité.** — Ajouter à [LP] un excès d'AzH^3, on obtient:
          - **Une liqueur bleue** → **Cuivre.** — Tache rouge sur une lame de fer bien décapée. Voie sèche : Cuivre métallique par réduction sur le charbon.
          - **Un précipité**, on traite [LP] par KHO^2, il se forme un précipité:
            - *Blanc* → **Bismuth.** — [LP] donne dans l'eau pure, ou mieux additionnée de NaCl, un précipité insoluble dans l'acide tartrique. Voie sèche : Globule *cassant*.
            - *Jaune* → **Mercure** (*max.*) — [LP] tache blanche volatile sur une lame de cuivre bien décapée.
  - **Pas de précipité.** Dans cette liqueur où a passé HS, verser quelques gouttes d'AzO^5 et faire bouillir pour peroxyder Fe, puis chasser complètement HS. Enfin verser AzH^4Cl avec AzH^3. A l'ébullition, il se forme:
    - **Un précipité:**
      - **Ocreux.** — [LP] traitée par le *prussiate rouge* de K donne:
        - **Un précipité bleu** → **Fer** (*min.*) — [LP] se colore en rouge, à l'air, par le sulfocyanate de K, et réduit le permanganate de K, acidulé par $S^2H^2O^8$.
        - **Pas de précipité bleu** → **Fer** (*max.*) — [LP] précipite en rouge ocreux par AzH^3, et ne réduit pas le permanganate de K acidulé par $S^2H^2O^8$.
      - **Blanc.** — [LP] traitée par AzH^3 en présence de AzH^4Cl donne un précipité *blanc gélatineux*, insoluble dans un excès d'AzH^3 → **Alumine.** — Voie sèche : Oxyde précipité par AzH^3 et calciné avec un sel de cobalt donne une *masse bleue* infusible.
      - **Verdâtre.** Dans ce cas:
        - ou bien [LP] traitée par KHO^2 donne un *précipité verdâtre*, soluble à froid dans un excès de KHO^2 et précipitant par l'ébullition (Cr est à l'état de sel de sesquioxyde)
        - ou bien [LP] traitée par $PbO.AzO^5$ donne un *précipité jaune*, soluble dans KHO^2, insoluble dans l'acide acétique (Cr est dans [LP] à l'état d'acide chromique, la base du sel reste alors à rechercher)

        → **Chrome.** — Le sel sec, calciné avec KO.HO et chlorate de potasse, donne une masse qui colore énergiquement l'eau distillée en jaune et précipite les sels de plomb.
    - **Pas de précipité.** Neutraliser [LP] par AzH^3 et y verser AzH^4S, il se forme:
      - **Un précipité:**
        - **Noir.** — [LP] traitée par KHO^2 donne:
          - Un *précipité vert pré* de couleur invariable à l'air → **Nickel.** — Solution ammoniacale *bleue*.
          - Un *précipité bleu* [LP] étant rose → **Cobalt.** — Voie sèche : Perle *bleue* avec le borax. Azotite cobaltico-potassique *jaune*.
        - **De couleur claire.** — [LP] traitée par KHO^2 donne:
          - Un *précipité blanchâtre* devenant brun à l'air, insoluble dans un excès de réactif → **Manganèse.** — Le *sel sec* calciné avec NaO.HO donne une masse *verte* rougissant quand on l'acidule.
          - Un *précipité blanc* soluble dans un excès de réactif et dans un excès d'AzH^3 → **Zinc.** — Voie sèche : L'oxyde précipité est blanc à froid, jaune à chaud. ZnO imbibé d'un sel de cobalt et calciné donne une masse verte.
      - **Pas de précipité.** — [LP] est traitée par *carbonate de soude*:
        - **Précipité.** — [LP] traitée par un excès de AzH^4Cl puis par $NaOCO^2$, donne:
          - **Pas de précipité** → **Magnésie.** — Voie sèche : Masse *rose* par le nitrate de cobalt, après refroidissement. [LP] traitée par un mélange, fait à l'avance, de $NaOPhO^5$ et AzH^4Cl, donne un précipité cristallin, apparaissant par addition d'AzH^3.
          - **Précipité.** — [LP] traitée par une solution saturée de $CaOSO^3$ donne:
            - *Pas de précipité* → **Chaux.** — Précipiter [LP] par SO^3HO, filtrer. La liqueur, additionnée d'acétate de soude, précipite par l'*oxalate d'ammoniaque*.
            - *Précipité.* — [LP] traitée par le *bichromate de potasse* donne:
              - Précipité → **Baryte.** — [LP] précipite par l'acide hydrofluosilicique. Voie sèche : Le *sel sec* colore la flamme en *vert*.
              - Rien → **Strontiane.** — Voie sèche : Le *sel sec* colore la flamme en rouge *pourpre*. Nitrate insoluble dans l'alcool concentré.
        - **Pas de précipité.** — [LP] à l'ébullition avec KHO^2:
          - dégage des *vapeurs alcalines* → **Ammoniaque.** — [LP] précipite en brun la solution alcaline d'iodure double de K et de Hg.
          - *Ne dégage pas de vapeurs alcalines*; [LP] traitée par une solution très concentrée de $Al^2O^33SO^3$ donne:
            - Précipité cristallin → **Potasse.** — [LP] précipite une solution concentrée d'acide tartrique, ou d'acide picrique. — Flamme colorée en *violet*.
            - Pas de précipité → **Soude.** — [LP] avec le *bi méta antimoniate de* K récemment dissous, donne un précipité *blanc cristallin* se formant par l'agitation.

(1) En présence de certains oxydants tels que : Fe^2O^3, Cr^2O^3, IO^5...., etc.... HS s'oxyde en donnant un dépôt de soufre laiteux (se rassemblant par l'ébullition) qu'il ne faut pas confondre avec les précipités métalliques seuls en question ici.

(2) Le chlorure de plomb est un peu soluble dans l'eau froide $\left(\frac{1}{105} \text{ à } 16°,5\right)$ et plus soluble à chaud. Il est presque insoluble dans l'eau tenant moins de 10 p. 100 de HCl.

Nota. [LP] veut dire Liqueur Primitive.
Sel sec veut dire le résidu de l'évaporation de la Liqueur Primitive.

N° 5.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL DISSOUS DANS L'EAU

VÉRIFICATIONS — Elles se font sur [LP] ou sur le *sel sec*.

I. [LP] ne précipite pas par le *carbonate de soude* . . . .

II. [LP] précipite par le *carbonate de soude*. Dans ce cas, verser de ce réactif jusqu'à cessation de précipité, en évitant un grand excès; porter la liqueur à l'ébullition et filtrer. Neutraliser exactement par l'acide acétique. (Les acides sont ainsi transformés en *sels à base de soude* et on retombe sur le premier cas) . . . .

Ajouter à la solution de l'*azotate de baryte*, puis peu à peu quelques gouttes d'*ammoniaque* jusqu'à réaction légèrement alcaline. On obtient alors . .

- **Un précipité.** On le traite par HCl *étendu*; il est . . . .
  - **Insoluble** et . . . .
    - **Blanc**, ne se rassemblant pas par l'ébullition, insoluble dans un excès de HCl . . . . → **Sulfate.** — Voie sèche : Réduit par C au rouge, donne naissance à un sulfure dégageant HS par un acide. La solution noircit le papier de plomb.
    - **Gélatineux** (mais dans les liqueurs concentrées seulement), soluble en partie dans un excès d'acide . . . . → **Silicate.** — Insolubilité de SiO^2 après ébullition et calcination. En présence de CaFl et de SO^3HO il se dégage du fluorure de silicium, lequel se décompose au contact de l'eau en donnant des flocons de silice gélatineuse. Voie sèche : Squelette de silice nageant, à chaud, dans la perle de sel de phosphore.
  - **Soluble** ou bien jaunâtre, se rassemblant par l'ébullition (soufre); ajouter à [LP] quelques gouttes de SO^3 . . . .
    - **Dégagement d'un gaz troublant l'*eau de chaux*.** Ajouter à la liqueur primitive du $MgO.SO^3$ . . . .
      - *Précipité* à froid . . . . → **Carbonate.** — Le précipité calciné donne de l'alcali caustique, bleuissant le tournesol rouge.
      - *Pas de précipité* à froid . . . . → **Bicarbonate.** — Précipite $MgOSO^3$, à l'ébullition seulement.
    - **Dégagement d'un gaz à odeur piquante, ne troublant pas l'*eau de chaux*.**
      - La liqueur devient *louche* et dépose du soufre . . . . → **Hyposulfite.** — Chauffé avec $AgOAzO^5$, donne un précipité noir.
      - La liqueur reste *claire* . . . . → **Sulfite.** — Par l'eau bromée, formation d'un sulfate précipitant les sels de baryte, en liqueur acide.
    - **Rien.** Ajouter à [LP] du AgO,AzO^5.
      - **Pas de précipité** . . . . → **Fluorure.** — Le *sel sec*, chauffé dans un vase de plomb avec SO^3HO, donne des vapeurs corrodant le verre. Fluorure de silicium formé en présence de la silice, et caractérisé comme plus haut à propos des *silicates*.
      - **Précipité rouge.** Ajouter à [LP] du PbO,AzO^5 . . .
        - *Précipité jaune* insoluble dans l'acide acétique . . . . → **Chromate.** — La liqueur traitée par SO^2 (ou bisulfite de Na) devient verte.
        - *Précipité blanc* . . . . → **Arséniate.** — Appareil de Marsh. Par HS précipité jaune, à l'ébullition seulement.
      - **Précipité blanc ou *jaune*.** Ajouter à [LP] $CuO.SO^3$ . . . .
        - **Précipité vert** . . . . → **Arsénite.** — Appareil de Marsh. Par HS précipité jaune immédiat.
        - **Précipité bleuâtre.** Ajouter à [LP] une solution faite à l'avance de $MgO.SO^3,AzH^4Cl$ et AzH^4O . . . .
          - *Précipité cristallin* par agitation . . → **Phosphate.** — Par le *molybdate d'ammoniaque* précipité jaune, à froid.
          - Pas de *précipité*. On ajoute HCl à [LP] puis on essaye au *papier de Curcuma;* coloration rouge après dessiccation . . . . → **Borate.** — Coloration de la flamme de l'alcool en vert, en présence de SO^3 en excès. Voie sèche : On mélange le sel sec avec bisulfate de K et fluorure de Ca, puis on chauffe au bec Bunsen dans une boucle de fil de platine. *La flamme se colore en vert* (fluorure de bore).
- **Pas de précipité.** Ajouter à [LP] de l'*azotate d'argent* en léger excès . . . . . .
  - **Précipité noir** . . . . → **Sulfure.** — La liqueur mélangée avec KCy, évaporée à siccité, puis légèrement acidulée par HCl, donne un *sulfocyanate* colorant Fe^2Cl^3 en rouge sang.
  - **Précipité de couleur claire**; le laisser déposer, décanter la liqueur et le faire bouillir avec AzO^5 concentré. Le *précipité* est . . . .
    - **Soluble** . . . . → **Cyanure.** — La liqueur additionnée de AzH^4S, chauffée jusqu'à décoloration, évaporée à siccité, puis additionnée de Fe^2Cl^3, prend une coloration rouge due au *sulfocyanate* formé.
    - **Il est insoluble.** Agiter [LP] additionnée d'eau de chlore avec du *sulfure de carbone*. Ce dissolvant . . . .
      - reste *incolore* . . . . → **Chlorure.** — Le *sel sec* broyé avec $KO2(CrO^3)$ est chauffé dans un petit appareil distillatoire avec SO^3HO. Il se dégage de l'*acide chlorochromique* qui, condensé, donne un liquide jaunissant par AzH^3, et redevenant rougeâtre par l'addition d'AzO^5 (*Chromate*).
      - devient *jaune brun* . . . . → **Bromure.** — Bromure de plomb blanc, plus soluble à chaud qu'à froid. Vapeurs *rouges* quand on chauffe le sel sec avec MnO^2 et SO^3.
      - devient *violet* . . . . → **Iodure.** — Iodure de plomb jaune, plus soluble à chaud qu'à froid. En présence de l'eau de chlore et de l'eau amidonnée, coloration bleue d'*iodure d'amidon* (à froid).
  - **Pas de précipité.** Évaporer [LP] à sec jusqu'à fusion, pour transformer le chlorate en chlorure. Dissoudre le résidu dans l'eau distillée et traiter par AgO,AzO^5 . . . .
    - *Pas de précipité* [LP] chauffée avec du cuivre et de l'acide sulfurique, dégage des vapeurs rutilantes . . . . → **Azotate.** — Avec un cristal de protosulfate de fer et SO^3HO, coloration rose ou brune (à froid).
    - *Précipité* . . . . → **Chlorate.** — *Sel sec* chauffé dans un tube avec un cristal de MnO,SO^3, donne de l'*oxygène* rallumant une allumette.

OBSERVATIONS. — [LP] veut dire Liqueur primitive. — *Sel sec* veut dire le produit de l'évaporation à siccité de la Liqueur primitive.

1. La recherche de CO^2 doit toujours être effectuée sur [LP]. On remarquera d'ailleurs que les seuls carbonates solubles étant les carbonates alcalins, toutes les fois qu'on aura CO^2 à l'état de *sel* dans une solution, on tombera forcément sur le paragraphe (I°) en vertu duquel on n'aura pas besoin d'ajouter $NaO.CO^2$.

SELS DISSOUS ET MÉLANGÉS

RECHERCHE DES BASES



MÉLANGE DES SELS DISSOUS. — RECHERCHE DES BASES

GROUPE I. — Métaux précipités par l'acide chlorhydrique.

Examiner la réaction de la liqueur primitive sur le *tournesol;* si elle est alcaline, l'aciduler légèrement avec AzO^5. Le précipité, s'il s'en produit un, est mis à part pour être analysé d'après la méthode des sels insolubles. Ajouter ensuite, peu à peu, un excès notable d'*acide chlorhydrique*.

- **Précipité**. — Le laver à l'eau froide, puis le traiter sur le filtre par l'*eau bouillante*.
  - Solution. — On y verse quelques gouttes d'acide sulfurique : *précipité blanc*. . . . . **Plomb.**
  - **Résidu.** — Le laver plusieurs fois à l'eau bouillante, et ajouter sur le filtre de l'*ammoniaque faible*. . .
    - Le précipité *noircit*. . . . . **Mercure** (*min.*).
    - La *liqueur filtrée* précipite par addition d'acide nitrique. . . . . **Argent.**
- **Solution** qui contient les métaux des groupes suivants. (Voir le GROUPE II.)

APPENDICE. — Pour chercher le *thallium*, on prendra la solution filtrée dans laquelle l'acide sulfurique a précipité le plomb. — Si l'*iodure de potassium* provoque la formation d'un précipité jaune, il est dû au **thallium.**

GROUPE I. — VÉRIFICATIONS.

D'une manière générale, les vérifications sont faites sur le résultat de la dernière réaction, celle qui sert à caractériser ou à séparer la substance.

Exceptionnellement on se reporte à la liqueur primitive.

Plomb. — L'eau bouillante qui a servi à dissoudre le chlorure de plomb cristallise par refroidissement (pourvu que la quantité d'eau ne soit pas trop considérable), et l'eau mère qui surnage précipite en jaune par l'iodure de potassium.

Voie sèche : Globule métallique malléable.

Mercure. — Volatiliser le métal dans un tube bouché, en s'aidant du cyanure pour réduire le protochlorure noirci par l'ammoniaque.

Les gouttelettes de mercure sont ensuite colorées en rouge vif par la vapeur d'iode.

Argent. — **Voie sèche** : Le chlorure d'argent, précipité de la solution ammoniacale, est réduit sur le charbon et donne un globule blanc, ductile et inoxydable.

APPENDICE. — **Thallium.** — Raie verte au spectroscope.

REMARQUES. — Si la solution est fortement alcaline, il y a lieu de la ramener d'abord à une très légère acidité, au moyen de l'acide nitrique, qui peut alors précipiter, sans parler du soufre pulvérulent :

1° Des *acides* comme l'acide silicique, l'acide borique, l'acide antimonique;

2° Des *oxydes* comme l'alumine, les oxydes de chrome, de zinc, de cuivre, de plomb, etc., dissous dans les lessives alcalines;

3° Des *sulfures* (étain, antimoine, arsenic, etc.), dissous dans les sulfures alcalins;

4° Des *cyanures* (nickel, argent, etc.), dissous dans un cyanure alcalin;

5° Des *sels* d'argent, de cuivre, etc., dissous dans l'ammoniaque, l'hyposulfite ou les cyanures; du sulfate de plomb dissous dans une solution alcaline ou dans les sels ammoniacaux;

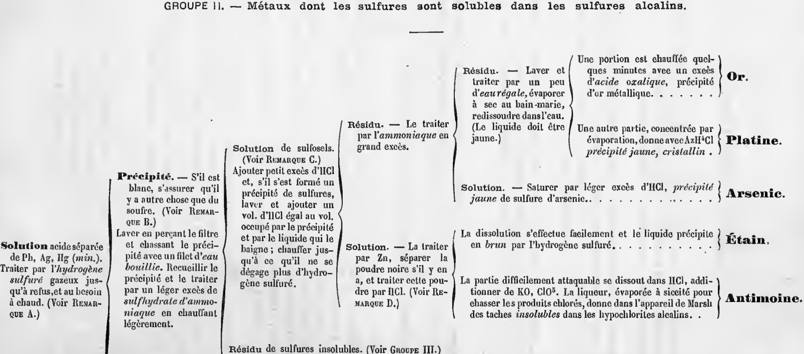
6° Des *sels organiques* (tartrate de chaux, dissous dans la potasse), etc. ;

7° Enfin, en liqueur presque neutre, certains *sels doubles* peuvent encore être décomposés.

Ces divers précipités, s'ils ne sont pas reconnaissables immédiatement, doivent être traités par la méthode générale relative aux substances insolubles, et par conséquent ne pas être confondus avec les métaux du Groupe I, où l'on n'envisage que les métaux précipitables par HCl, en liqueur acide ou neutre.

MÉLANGE DES SELS DISSOUS. — RECHERCHE DES BASES

GROUPE II. — Métaux dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins.



- **Solution** acide séparée de Pb, Ag, Hg (*min.*). Traiter par l'*hydrogène sulfuré* gazeux jusqu'à refus, et au besoin à chaud. (Voir Remarque A.)
  - **Précipité.** — S'il est blanc, s'assurer qu'il y a autre chose que du soufre. (Voir Remarque B.) Laver en perçant le filtre et chassant le précipité avec un filet d'*eau bouillie*. Recueillir le précipité et le traiter par un léger excès de *sulfhydrate d'ammoniaque* en chauffant légèrement.
    - **Solution** de sulfosels. (Voir Remarque C.) Ajouter petit excès d'HCl et, s'il s'est formé un précipité de sulfures, laver et ajouter un vol. d'HCl égal au vol. occupé par le précipité et par le liquide qui le baigne ; chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré.
      - **Résidu.** — Le traiter par l'*ammoniaque* en grand excès.
        - **Résidu.** — Laver et traiter par un peu d'*eau régale*, évaporer à sec au bain-marie, redissoudre dans l'eau. (Le liquide doit être jaune.)
          - Une portion est chauffée quelques minutes avec un excès d'*acide oxalique*, précipité d'or métallique. . . . . . . **Or.**
          - Une autre partie, concentrée par évaporation, donne avec AzH^4Cl *précipité jaune, cristallin* . **Platine.**
        - **Solution.** — Saturer par léger excès d'HCl, *précipité jaune* de sulfure d'arsenic. . . . . **Arsenic.**
      - **Solution.** — La traiter par Zn, séparer la poudre noire s'il y en a, et traiter cette poudre par HCl. (Voir Remarque D.)
        - La dissolution s'effectue facilement et le liquide précipite en *brun* par l'hydrogène sulfuré. . . . . **Étain.**
        - La partie difficilement attaquable se dissout dans HCl, additionner de KO, ClO^5. La liqueur, évaporée à siccité pour chasser les produits chlorés, donne dans l'appareil de Marsh des taches *insolubles* dans les hypochlorites alcalins. . **Antimoine.**
    - **Résidu** de sulfures insolubles. (Voir Groupe III.)
  - **Solution** des métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. (Voir Groupe IV.)

GROUPE II. — VÉRIFICATIONS.

Or. — Pourpre de Cassius au moyen de la grenaille d'étain.
Voie sèche : Globule d'or ductile et inoxydable.

Platine. — Le chloroplatinate d'ammoniaque soumis à la calcination laisse comme résidu l'*éponge de platine.*

Arsenic. — Dissoudre le sulfure jaune d'arsenic dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse, évaporer à sec pour chasser les produits chlorés et introduire la substance dans un petit appareil de Marsh. Taches métalliques noirâtres, solubles dans les hypochlorites.

Arséniate rouge d'argent.

Étain. — Chercher d'abord le degré d'oxydation au moyen du sublimé, ou de l'ammoniaque, à l'ébullition. Pourpre de Cassius.
Voie sèche : Globule blanc, malléable, sans auréole.

Antimoine. — La partie difficilement soluble dissoute, dans le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique donne, par l'acide sulfhydrique, un précipité orangé de sulfures. Si le caractère n'est pas obtenu du premier coup, il suffit de dissoudre dans le sulfhydrate d'ammoniaque et de reprécipiter les sulfures.

(Dans ce cas le sulfure brun de protosel d'étain qui masquait la réaction est transformé en bisulfure jaune.)

Précipitation par l'eau empêchée par l'acide tartrique.

REMARQUES. — A. — Le traitement à l'acide sulfhydrique doit être poussé à fond. L'action de ce réactif donne lieu à deux séries de phénomènes :

1° *Précipitation* pour les métaux des Groupes II et III ;

2° *Réduction* des persels, des arséniates, chromates, etc.

Il doit donc être employé jusqu'à refus, à froid d'abord, puis à chaud en prenant soin de constater finalement la saturation du liquide.

On fera bien aussi de s'assurer que, par addition de deux à trois volumes d'eau, il ne se forme plus de précipité de sulfure, et notamment de cadmium (dans le cas où ce précipité serait noirâtre il pourrait être dû à des traces de Pb, Ni, Co, etc.).

B. — Il est important, chaque fois qu'on se trouve en présence d'un précipité blanchâtre formé en liqueur acide par les sulfures ou l'hydrogène sulfuré, de vérifier s'il y a autre chose que du soufre.

Pour caractériser le *soufre libre*, on peut faire bouillir, afin d'agglomérer le soufre, puis refroidir et agiter avec du sulfure de carbone.

On peut aussi opérer par volatilisation, mais comme il pourrait y avoir en même temps du sulfure d'arsenic, dont la couleur est voisine, il faut préalablement traiter par l'ammoniaque qui dissout le sulfure d'arsenic, et, sur la poudre jaune qui forme le résidu, on essaye la volatilisation.

C. — La solution des sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque peut entraîner des traces de cuivre dissous dans le sel ammoniacal.

D. — La solution chlorhydrique des sulfures d'étain et d'antimoine peut être soumise à l'action du zinc dans un petit appareil de Marsh. Le gaz qui se dégage, allumé après essai (pour éviter les détonations), donne des taches d'antimoine, alors même qu'il n'y a que des quantités très faibles de ce corps.

MÉLANGE DES SELS DISSOUS. — RECHERCHE DES BASES.

GROUPE III. — **Métaux dont les sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré sont insolubles dans les sulfures alcalins.**

Les sulfures précipités par HS puis traités par le sulfhydrate d'ammoniaque ont fourni un **résidu insoluble**. On lave ce résidu avec de l'eau bouillie. L'eau de lavage ne doit plus conserver *trace d'acide chlorhydrique*.

Essorer le filtre, recueillir le précipité dans un tube puis le traiter par l'*acide nitrique* pur et bouillant, sans prolonger l'ébullition.

- **Résidu noir**, soluble dans l'*eau régale*. La liqueur, ramenée par l'ammoniaque à une acidité modérée, tache en blanc une lame de cuivre bien décapée. . . . . → **Mercure** (*max.*).
- **Solution.** — Verser de l'*ammoniaque* en excès . . .
  - **Précipité.** — Dissoudre dans la plus petite quantité possible d'*acide nitrique*.
    - La liqueur précipite par l'*eau* seule ou additionnée d'une goutte de *sel marin*. . . . . → **Bismuth.**
    - La liqueur précipite par SO^3 dilué (Le plomb se trouve ici à cause de la solubilité du chlorure). . → **Plomb.**
  - **Liqueur.** — Y verser KCy jusqu'à redissolution du précipité qui se forme d'abord, puis faire passer HS.
    - **Précipité** *jaune*. . . . . . . → **Cadmium.**
    - **Liqueur.** Aciduler par HCl pour décomposer le cyanure; ajouter un excès de AzH^3; *coloration bleue*. . . . . → **Cuivre.**

APPENDICE. — **Palladium.** — La recherche peut se faire dans la liqueur où le Cadmium vient d'être précipité. On acidule par l'acide acétique pour détruire l'excès de cyanure et on ajoute de l'iodure de potassium qui donne un précipité d'*iodure noir de palladium*. Dans la liqueur filtrée, l'ammoniaque ou le ferrocyanure feront reconnaître le cuivre.

GROUPE III. — VÉRIFICATIONS.

Mercure. — **Voie sèche** : Vapeurs mercurielles condensées en une zone grise, que la vapeur d'iode fait passer au rouge vif.

Bismuth. — La précipitation par l'eau n'est pas empêchée par l'acide tartrique :

Chromate de bismuth insoluble dans la potasse. Soluble dans l'acide acétique.

Voie sèche : Globule cassant avec enduit jaune foncé.

Voir aussi : ANALYSE PYROGGOSTIQUE. *Tache d'iodure.*

Plomb. — Chromate de plomb soluble dans la potasse, peu soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide acétique.

Voie sèche : Globule malléable, avec enduit jaune.

Cadmium. — Le sulfure jaune, dissous dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, donne par l'ammoniaque un précipité blanc facilement soluble dans un excès.

Voie sèche : Pas de globule. Enduit brun noirâtre.

Cuivre. — Dans la liqueur légèrement acide (après séparation du cadmium), une lame de fer décapée se couvre d'un enduit rouge.

Le prussiate jaune précipite en rouge brun.

Voie sèche : Globule ou paillettes rouges dans le feu d'oxydation. — Flamme verte.

Perle de borax *verte* à chaud, *bleue* à froid.

APPENDICE. — Palladium. — Les sels de palladium donnent en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique un chlorure de *palladiamine* qui, par calcination, laisse une éponge grise de palladium.

REMARQUES. — L'action de l'acide nitrique sur les sulfures doit être surveillée de près et, au besoin, graduée. — Employer d'abord l'acide faible pour éviter de transformer le sulfure de plomb en sulfate, décanter et reprendre par l'acide concentré, qu'on portera un instant seulement à l'ébullition afin d'isoler le mercure à l'état de *sulfure noir*, et non à celui de $2HgS,HgOAzO^5$, qui est *blanc* et se produit par l'action prolongée de l'acide.

GROUPE IV. — Sesquioxydes en l'absence des sels terreux insolubles.

Solution acide sur laquelle HS demeure sans action.
Chasser HS par l'ébullition, en en ajoutant un peu de AzO^5 pour suroxyder le fer; puis, dans la liqueur bouillante, verser AzH^4Cl et AzH^3. (A froid l'ammoniaque dissout un peu d'oxyde de chrome en donnant une liqueur rose.)

- **Précipité**. Percer le filtre, laver le précipité, l'égoutter puis ajouter de l'*acide chlorhydrique* de manière à dissoudre complètement. Traiter cette solution par un grand excès de potasse exempte d'alumine et faire bouillir plusieurs minutes.
  - **Précipité**. Le fondre avec un mélange de *carbonate de soude* et de *chlorate de potasse* dans une capsule ou dans une spirale de platine et traiter par l'eau.
    - **Résidu**. Le dissoudre dans HCl et chercher le fer par le cyanoferrure; si l'on en trouve, essayer la liqueur primitive pour reconnaître le degré d'oxydation. → **Fer**.
    - **Solution** :
      - *Verte* que l'ébullition avec l'alcool décolore en précipitant MnO^2 → **Manganèse**.
      - *Jaune*. — Acidifiée par $C^4H^4O^4$ elle donne, avec sel de plomb, *précipité jaune*. . → **Chrome**.
  - **Solution alcaline**. La neutraliser par un acide et ajouter léger excès d'AzH^3, *précipité blanc gélatineux*. . . . . → **Aluminium**.
- **Solution** des métaux précipitables par AzH^4S. (Voir Groupe V.)

GROUPE IV. — VÉRIFICATIONS.

Fer. — Bleu de Prusse par le prussiate jaune dans les sels au maximum.

Pour distinguer le degré d'oxydation du fer, il faut se reporter à la liqueur primitive. Les sels de protoxyde de fer donnent avec le prussiate jaune un précipité blanchâtre qui passe rapidement au bleu au contact de l'air. — Il est donc préférable d'employer le prussiate rouge pour la séparation.

Les *sels de fer au minimum* donnent un précipité bleu avec le ferricyanure de potassium ou prussiate rouge.

Les *sels de fer au maximum* sont colorés en rouge de sang par le sulfocyanure de potassium.

Cette coloration du sulfocyanure est rendue visible, même en présence des précipités bleus des prussiates, en acidifiant d'abord la liqueur, puis agitant avec de l'éther qui dissout la matière colorante rouge résultant de la réaction.

Alumine. — Masse bleue infusible par calcination avec le nitrate de cobalt.

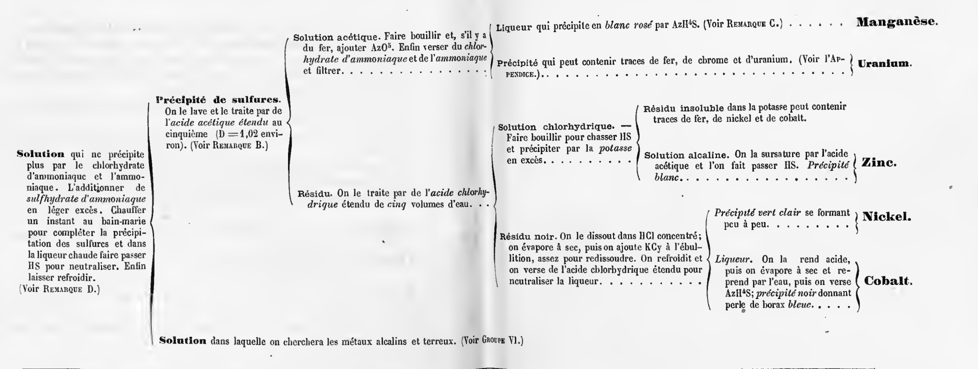
Chrome. — Perle de borax verte à froid.

Manganèse. — Manganate vert passant au rose sous l'influence des acides étendus.

Voie sèche : Perle *violette* dans la flamme oxydante au moyen de l'oxyde MnO^2 précipité du manganate.

REMARQUE. — Il peut aussi se rencontrer de l'*uranium* peroxydé en tout ou partie, si la quantité d'acide nitrique et la concentration le permettent. (Voir le **Groupe V.**)

GROUPE V. — Métaux précipités à l'état de sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque.



Solution qui ne précipite plus par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. L'additionner de *sulfhydrate d'ammoniaque* en léger excès. Chauffer un instant au bain-marie pour compléter la précipitation des sulfures et dans la liqueur chaude faire passer HS pour neutraliser. Enfin laisser refroidir. (Voir Remarque D.)

- **Précipité de sulfures.** On le lave et le traite par de l'*acide acétique étendu* au cinquième (D = 1,02 environ). (Voir Remarque B.)
  - Solution acétique. Faire bouillir et, s'il y a du fer, ajouter AzO^5. Enfin verser du *chlorhydrate d'ammoniaque* et de l'*ammoniaque* et filtrer. . . . .
    - Liqueur qui précipite en *blanc rosé* par AzH^4S. (Voir Remarque C.) . . . . . . **Manganèse.**
    - Précipité qui peut contenir traces de fer, de chrome et d'uranium. (Voir l'Appendice.). . . . . **Uranium.**
  - Résidu. On le traite par de l'*acide chlorhydrique* étendu de *cinq* volumes d'eau. . .
    - Solution chlorhydrique. — Faire bouillir pour chasser HS et précipiter par la *potasse* en excès. . . . .
      - Résidu insoluble dans la potasse peut contenir traces de fer, de nickel et de cobalt.
      - Solution alcaline. On la sursature par l'acide acétique et l'on fait passer HS. *Précipité blanc*. . . . . **Zinc.**
    - Résidu noir. On le dissout dans HCl concentré; on évapore à sec, puis on ajoute KCy à l'ébullition, assez pour redissoudre. On refroidit et on verse de l'acide chlorhydrique étendu pour neutraliser la liqueur. . . . .
      - *Précipité vert clair* se formant peu à peu. . . . . **Nickel.**
      - *Liqueur*. On la rend acide, puis on évapore à sec et reprend par l'eau, puis on verse AzH^4S; *précipité noir* donnant perle de borax *bleue*. . . . . **Cobalt.**
- **Solution** dans laquelle on cherchera les métaux alcalins et terreux. (Voir Groupe VI.)

APPENDICE. — On peut également rencontrer dans ce groupe des métaux plus rares, tels que l'uranium (*min.*), le thallium (*max.*) et l'indium.

Uranium. — Son sulfure est soluble dans l'acide acétique. On le trouvera donc à côté du manganèse s'il n'a déjà été précipité avec le Groupe IV. Dans tous les cas, après l'action de l'acide nitrique, l'uranium est précipité dans les mêmes conditions que le peroxyde de fer, dont on le sépare au moyen d'un excès de *carbonate d'ammoniaque* qui le dissout à la longue. La solution ainsi obtenue précipite au *rouge brun* par AzH^4S.

Thallium (*max.*). — Se trouve à côté du zinc. (Si la liqueur acétique donne par HS un précipité noir, il y a du thallium). On le sépare au moyen de l'iodure de potassium qui donne dans la liqueur acétique un *précipité jaune* d'iodure de thallium.

Indium. — Si le précipité de HS en liqueur acétique est *jaune* et non blanc, il y a de l'indium. On redissout dans un acide et on précipite par l'ammoniaque en léger excès. L'indium reste indissous, et la liqueur ammoniacale sursaturée par $C^4H^4O^4$, puis traitée par HS, donnera le *précipité blanc* de sulfure de zinc.

GROUPE V. — VÉRIFICATIONS.

Manganèse. — L'oxyde précipité par la potasse brunit à l'air.

Voie sèche : Manganate vert (caméléon minéral) obtenu au moyen du sulfure dans la spirale de platine.

Zinc. — Vert de Rinnmann au moyen du nitrate de cobalt.

Voie sèche : Enduit d'oxyde jaune à chaud, blanc à froid.

Nickel. — Les solutions de nickel (précipité vert clair dissous dans l'acide sulfurique faible) précipitent par la potasse en vert-pomme dont la couleur ne varie pas à l'air.

Solution ammoniacale bleue.

Cobalt. — Les sels concentrés par la chaleur (chlorure) virent au bleu.

Voie sèche : Perle de borax bleue à chaud et à froid. Cette réaction s'obtient au besoin sur le mélange de sulfures de nickel et de cobalt (opérer dans la flamme réductrice).

Nitrite jaune cobaltico-potassique.

Fer. — Essayer la liqueur primitive par le prussiate rouge, car le protosel de fer peut provenir de la réduction par l'hydrogène sulfuré, ou d'une oxydation incomplète par l'acide nitrique. Il en est de même pour le manganèse et l'uranium qui peuvent se rencontrer dès lors soit dans le Groupe IV, soit dans le Groupe V.

APPENDICE. — **Uranium.** — Sels jaune verdâtre, précipités en brun par le prussiate jaune.

Phosphate blanc jaunâtre, insoluble dans l'acide acétique.

Thallium. — Précipitable par une lame de zinc.

Le chlorhydrate d'ammoniaque donne un précipité blanc.

Voie sèche : Flamme verte. — Raies vertes spéciales au spectroscope.

Indium. — Précipité par le zinc en cristaux lamelleux.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un *sulfure jaune*. Spectroscope.

REMARQUES. — A. — On suppose que le fer a été peroxydé par l'acide nitrique et précipité avec le Groupe IV.

B. — Les traitements successifs à l'acide acétique étendu et à l'acide chlorhydrique étendu doivent être effectués à froid sur le mélange de sulfures, et répétés deux fois. La seconde addition d'acide étendu termine l'épuisement et dispense de lavage. Il suffit d'égoutter ou d'essorer le précipité.

C. — Quand il reste du fer avec le manganèse, le précipité garde une couleur plus foncée, mais l'attaque dans la spirale de platine donnera toujours le caméléon.

D. — Le courant de gaz sulfhydrique a pour but de neutraliser l'ammoniaque libre et de faciliter le dépôt des sulfures de nickel, cobalt, fer.

MÉLANGE DES SELS DISSOUS. — RECHERCHE DES BASES

GROUPE VI. — **Métaux précipités par les carbonates alcalins en présence des sels ammoniacaux.**

On ajoute à la liqueur (qui contient déjà du chlorhydrate d'ammoniaque) du *carbonate d'ammoniaque* et on chauffe au bain-marie. . . . . . .

- **Précipité.** On le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, puis on ajoute à la liqueur de l'*acide fluosilicique* et son volume d'alcool. . . . .
  - **Précipité** . . . . **Baryum.**
  - **Liqueur.** On chasse l'alcool par distillation, on sature incomplètement par l'ammoniaque (de manière à éviter la production d'un précipité permanent) et on divise en deux portions. .
    - La *première* précipite, surtout à chaud, par la *solution de gypse*. . . . . . **Strontium.**
    - La *seconde* est débarrassée par l'acide sulfurique du strontium et de la majeure partie de la chaux. On filtre. On ajoute alors de l'*acétate de soude* et de l'*oxalate d'ammoniaque* ; précipité blanc. . . . . **Calcium.**
- **Liqueur** contenant la magnésie et les métaux alcalins (voir GROUPE VII).

GROUPE VI. — VÉRIFICATIONS.

Les métaux alcalino-terreux présentent chacun un système de raies caractéristiques au spectroscope (voir Analyse spectrale).

Baryum. — Précipité de chromate de baryte par le chromate de potasse, ou mieux, par le chromate de strontiane.

Flamme verte.

Strontium. — Chlorure de strontium soluble dans l'alcool, nitrate insoluble.

Flamme rouge (qu'un verre au bleu de cobalt rend perceptible même en présence du calcium).

Calcium. — L'oxalate de chaux calciné donne un résidu alcalin de chaux vive.

Nitrate de calcium soluble dans l'alcool.

Flamme jaune rougeâtre.

REMARQUE. — Au même groupe se rattachent plusieurs métaux rares que l'on peut séparer en deux catégories :

1° Précipitables à l'état de *sulfates* insolubles	Cérium. — Thorium. Lanthane. Didyme, etc.
2° Précipitables à l'état d'*oxalates*.	Erbium. Yttrium, etc.

Quand on dispose d'un peu plus de temps, et qu'il s'agit d'effectuer la séparation complète et au besoin le dosage, on trouve avantage à suivre la méthode ci-dessous.

Autre méthode donnant en même temps la séparation sous forme directement applicable au dosage.

Le précipité de carbonates est dissous dans l'acide chlorhydrique faible. On ajoute ensuite un petit excès d'acide sulfurique, et on chauffe au bain-marie.	**Précipité** de sulfates. On le fait digérer à froid pendant douze ou quinze heures avec du carbonate de potasse qui laisse le sulfate de baryte intact. On lave, puis on traite par l'acide nitrique étendu	**Résidu** de sulfate. . . .	Baryum.
		Solution de nitrates de chaux et de strontiane. On la réunit à celle qui provient du traitement suivant.	Strontium et Calcium.
	Liqueur. On précipite à nouveau par l'ammoniaque et le carbonate. On lave et on dissout le précipité de carbonates dans l'acide nitrique étendu. On évapore à sec la totalité des deux nitrates et on reprend par l'alcool aussi concentré que possible	*Résidu*	Strontium.
		Solution alcoolique . .	Calcium.

GROUPE VII. — Métaux alcalins.

La liqueur qui ne donne plus rien par le carbonate d'ammoniaque est essayée par le *sulfate d'ammoniaque* (pour baryum et strontium) et par l'oxalate (pour le calcium). On filtre s'il est besoin et on ajoute quelques gouttes de *phosphate d'ammoniaque*, puis on agite :

- **Précipité** cristallin lent à se former. . . . . **Magnésium.**
- **Liqueur.** On écarte la magnésie par la baryte et on filtre. L'excès de baryte est ensuite éliminé par le carbonate d'ammoniaque et on filtre de nouveau.
  On évapore en présence de l'*acide chlorhydrique*, et on calcine pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu, s'il y en a un, est exclusivement formé de chlorures alcalins. On reprend par un mélange d'*alcool* et d'*éther* absolus.
  - Solution éthéro-alcoolique de. . . . . **Lithium.**
  - Résidu. On ajoute du *chlorure de platine* en excès notable. On évapore à sec, et on reprend par l'*alcool ordinaire.*
    - Solution alcoolique. On l'évapore, et et le résidu est calciné pour isoler le platine. On reprend par l'eau, qui dissout le chlorure de. . . . . **Sodium.**
    - Résidu. On le traite par l'*eau bouillante* . .
      - *Liqueur*. . . . . . **Potassium.**
      - *Résidu*. Insoluble. . **Rubidium. Cæsium.**

APPENDICE. — On recherche à part l'**ammoniaque** sur la liqueur primitive, que l'on traite à l'ébullition par un alcali en excès (chaux, potasse, etc.), ce qui donne naissance à des *vapeurs alcalines*. On les reçoit dans de l'acide chlorhydrique pour vérifier ensuite au moyen du réactif de Nessler.

GROUPE VII. — VÉRIFICATIONS.

En première ligne : raies caractéristiques au spectroscope. (Voir Analyse spectrale.)

Magnésium. — Masse rose de cobalt, après refroidissement.

Bicarbonates alcalins, rien à froid, précipité blanc à chaud, s'il n'y a pas beaucoup de sels ammoniacaux.

Lithium. — Flamme pourpre. S'aider au besoin du verre bleu, car suivant la dessiccation du mélange d'alcool et d'éther, il y a des quantités variables de chlorure de sodium.

Phosphate de lithine peu soluble, surtout à l'ébullition.

Sodium. — Antimoniate de soude cristallisé (réactif de M. Fremy).

Flamme jaune.

Potassium. — Flamme violette (verre bleu en présence de la soude).

Picrate, bitartrate, et alun de potasse peu solubles.

Rubidium et Cæsium. — Raies spectrales seulement.

Ammoniaque. — Chloroplatinate jaune cristallin laissant par calcination le platine isolé.

Réactif de Nessler, précipité ou couleur brun rougeâtre.

GROUPE IV (*bis*). — Sesquioxydes en présence des sels insolubles des métaux terreux ou alcalino-terreux.

La liqueur acide, qui ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré, est débarrassée du gaz sulfhydrique par ébullition. On peroxyde le fer, etc. par l'acide nitrique. On ajoute ensuite du *chlorhydrate d'ammoniaque* et de l'*ammoniaque* en léger excès. On fait bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque et compléter la précipitation du chrome. . . .

- **Précipité**. — On le divise en deux parties :
  - La *première partie du précipité* est séparée en plusieurs portions que l'on examine isolément de la manière suivante, afin de se renseigner sur le degré de complication du mélange.
    - Une portion dissoute dans AzO^5 est d'abord essayée au *molybdate d'ammoniaque* en excès, qui donne précipité jaune cristallin, à froid s'il y a un . . . . **Phosphate.**
    - Cette même solution nitrique, diluée et traitée par le *sulfate de soude*, donne. . . . .
      - *Précipité blanc* de sulfates. . . . . . **Métaux terreux.**
      - *Liqueur* où les *prussiates* décèlent le. . **Fer.**
    - Le reste de la liqueur nitrique évaporée à siccité, puis reprise par l'eau, laisse un résidu de silice insoluble dans les acides étendus et dans la perle de phosphore. **Silicate.**
    - Une autre portion, desséchée et mêlée de fluorure de calcium et de bisulfate de potasse, *colore la flamme en vert*. . . . . **Borate.**
    - Une autre, chauffée dans un vase de plomb avec l'acide sulfurique concentré, donne des vapeurs qui attaquent le verre. . . . . **Fluorure. Fluosilicate.**
    - Une autre, traitée sur la spirale de platine par la potasse et le chlorate de potasse, fera connaître la présence du. **Chrome** ou **manganèse.**
  - La *seconde partie* du précipité est dissoute dans l'*acide chlorhydrique étendu*. . . .
    - **Une petite quantité** de la solution chlorhydrique sert à vérifier :
      - 1° Au moyen du papier de curcuma la présence de l'. **Acide borique.**
      - 2° A l'aide des prussiates, la présence du fer. (Pour le degré d'oxydation, se reporter à la liqueur primitive). . . **Fer.**
    - **Le reste** est neutralisé par la *soude*, puis acidifié par l'*acide acétique*, ce qui donne :
      - **Un résidu** qui peut contenir. . . . .
        - Les *phosphates* d'alumine, de fer et d'urane . . . .
        - Des *silicates*, *fluorures* ou *fluosilicates*. (On les reconnaîtra, de même que les précédents, par fusion en présence du carbonate de soude.) . . . .
        - Enfin des *oxalates* de chaux ou métaux rares. L'acide se reconnaît par le dégagement de $CO + CO^2$ qui se produit en chauffant le précipité avec l'acide sulfurique. **Acide oxalique.**
      - Une liqueur acétique : on y fait passer HS
        - **Précipité de sulfures** : Zinc, cobalt, nickel, fer, etc. (Voir le GROUPE V.)
        - **Solution** que l'on fait bouillir pour chasser HS, puis que l'on précipite à nouveau par AzH^4Cl et AzH^3. (Non sans avoir préalablement cherché dans une portion séparée, à l'aide de CaCl, l'acide oxalique qui peut être dissous. Ce précipité d'oxalate est caractérisé comme celui dont on a parlé plus haut.). . . . . .
          - **Précipité.** On le chauffe avec *carbonate de soude, potasse* et *chlorate*. Puis on reprend la masse à l'ébullition par de la *potasse exempte d'alumine*. . .
            - **Solution alcaline** qui est *verte* et passe au *rouge* sous l'influence des acides s'il y a du . . . . **Manganèse.**
            - On l'élimine par un peu d'alcool, à l'ébullition. La liqueur donne alors par AzH^3 un *précipité gélatineux* (dans lequel il faut au besoin distinguer SiO^2 par son insolubilité dans les acides étendus après évaporation en présence de HCl . . . **Alumine.**
            - La liqueur surnageante, acidifiée par l'acide acétique, fournit un *précipité jaune* par les sels de plomb. **Chrome.**
            - **Résidu.** — On dissout dans l'*acide nitrique* étendu, puis on fait digérer au bain-marie avec un léger excès de *sulfate de soude*. . . .
              - **Précipité** de sulfates alcalino-terreux et de métaux rares. (Son examen est renvoyé au GROUPE VI et aux SELS INSOLUBLES.) **Baryte. Strontiane. Chaux.**
              - **Liqueur** à laquelle on ajoute de l'*acide oxalique*, puis de l'*acétate de soude*. . . .
                - **Précipité** d'oxalates terreux ou de métaux rares ; on le réunit au précipité de sulfates de métaux analogues obtenu ci-dessus. . . . . **Chaux** (*traces*).
                - **Liqueur.** — On commence par ajouter assez de perchlorure de fer pour que la liqueur se colore en rouge par formation d'acétate de sesquioxyde de fer. L'acide phosphorique se précipite (au besoin à l'ébullition) à l'état de phosphate de fer. On filtre. L'excès de sesquioxyde de fer est ensuite éliminé par le chlorhydrate et l'ammoniaque et on filtre de nouveau. Dans la liqueur claire quelques gouttes de *phosphate alcalin* donneront par agitation un *précipité blanc* s'il y a de la. . . . **Magnésie.**
          - **Liqueur** qui peut retenir FeO et MnO précipitables par la *potasse* ou par le *sulfhydrate*. (Voir GROUPE V.)
- **Liqueur** qui sera ultérieurement traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque. (Voir GROUPE V.)

APPENDICE. — 1° A côté de l'alumine on peut rencontrer la **glucine** et la séparer par le carbonate d'ammoniaque, qui la dissout en laissant l'alumine.
2° De même le précipité des sulfates alcalino-terreux peut contenir des métaux rares comme : *Cérium, Lanthane, Didyme, Zirconium, Thorium.*
3° Et le précipité d'oxalate de chaux peut également entraîner de l'*Yttrium* et du *Terbium* et aussi du fer s'il y a beaucoup d'acide phosphorique.
4° Quant à l'**Uranium** qui peut accompagner le peroxyde de fer, on trouvera au tableau du GROUPE V la séparation par le carbonate d'ammoniaque.

GROUPE IV (BIS). — REMARQUES.

Ce tableau est une véritable recherche spéciale enclavée dans la méthode générale. Il se divise en deux parties distinctes.

La première partie du traitement a pour but de faire connaître le degré de complexité du problème qu'il s'agit de résoudre. Une série d'opérations partielles est dirigée dans ce sens.

En outre on caractérise un certain nombre d'acides et notamment l'acide phosphorique, les acides fluorhydrique ou fluosilicique, l'acide borique, l'acide silicique et certains métaux comme le chrome, le manganèse et le fer, de manière qu'il est à peine besoin d'y revenir, sinon comme vérifications.

La seconde partie, qui représente la méthode d'ensemble, n'est donc abordée que lorsqu'on possède déjà les notions principales. Elle est par suite appliquée et développée en conséquence. Elle permet en premier lieu de vérifier la présence du fer, de l'acide borique, des acides phosphorique, silicique, fluorhydrique et fluosilicique, ou encore celle du manganèse et du chrome.

Mais elle détermine spécialement la présence des métaux du groupe suivant (zinc, cobalt, nickel, etc.), celle de l'alumine et de la magnésie, celle enfin de l'acide oxalique et des métaux terreux.

De nombreux renvois aux groupes suivants, ou aux sels insolubles (Voir Tableau n° 17), sont indiqués dès que les composés similaires sont séparés en groupes homogènes.

Enfin l'appendice fournit quelques indications de nature à faciliter la recherche des métaux rares.

Ce tableau ne devant être placé que dans des mains déjà exercées, il n'est pas nécessaire d'insister sur les simplifications dont il faut savoir profiter. C'est ainsi, par exemple, que dans le cas où le traitement préliminaire a montré l'absence du chrome et du maganèse, il est superflu de calciner avec le chlorate de potasse. La recherche de l'alumine devient plus facile.

Certains corps se trouvent disséminés à des endroits différents, en raison même du défaut d'homogénéité du mélange auquel doit se plier la méthode.

L'acide phosphorique est dans ce cas; aussi la détermination se fait-elle tout d'abord. Il en est de même du fer, de l'acide borique, de l'acide silicique, du manganèse, etc.

L'alumine elle-même se sépare en deux groupes quand il y a du phosphate d'alumine insoluble dans l'acide acétique.

Dans ce cas le précipité insoluble dans l'acide acétique est traité par la potasse caustique, qui dissout le phosphate d'alumine, et, dans cette solution, la baryte ou la chaux élimineront l'acide phosphorique, et l'ammoniaque indiquera l'alumine.

Le précipité d'alumine peut entraîner un peu de sesquioxyde de fer et inversement ce dernier peut contenir de l'alumine.

On les sépare en réitérant à plusieurs reprises la précipitation par la potasse caustique, qui dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer.

Il peut encore entraîner de la silice (reconnaissable au moyen de la perle du phosphore), que l'on sépare en évaporant à sec en présence de l'acide chlorhydrique et reprenant par ce même acide dilué qui laisse la silice insoluble et enlève l'alumine.

MÉLANGES DE SELS DISSOUS — RECHERCHE DES PRINCIPAUX ACIDES

I. — Une portion, préalablement acidifiée, est traitée par l'*hydrogène sulfuré* jusqu'à refus. (Terminer le traitement à chaud pour l'arséniate.)

- **Précipité.**
  - *Jaune.* . . . . **Arséniate. — Arsénite. — Stannate.**
  - *Orangé.* . . . . **Antimoniate.**
- **Liqueur.** On y ajoute du sulfhydrate : *précipité*.
  - *Couleur saumon.* . . . . **Manganate. — Permanganate.**
  - *Verdâtre.* . . . . **Chromate.**

II. — La liqueur légèrement alcaline, et aussi concentrée que possible, est additionnée de *nitrate de baryte* en léger excès. On filtre :

- **Précipité.** — On égoutte, on essore, puis on traite par l'*acide chlorhydrique étendu* dans un petit appareil distillatoire. Ce qui donne. . . . .
  - Un dégagement gazeux d'acide sulfureux. On le recueille dans l'eau de baryte, puis on traite par l'eau bromée qui donne un *précipité blanc* de sulfate de baryte, insoluble dans les acides étendus . . . **Sulfite** ou **Hyposulfite.** (Voir plus bas.)
  - **Liqueur.** On évapore à sec, on reprend par l'eau, puis on précipite par l'*hydrate de baryte.* Le précipité est divisé en trois parties . . . .
    - La première est dissoute dans l'acide nitrique et décomposée au bain-marie par le sulfate de soude. On filtre, et, dans la liqueur, le molybdate donne, à froid, *précipité jaune*. . . . . **Phosphate.**
    - Une autre, traitée par l'acide sulfurique dans un petit appareil distillatoire, dégage $CO + CO^2$. . . . . **Oxalate.**
    - Une autre, chauffée dans un creuset en plomb avec de l'acide sulfurique concentré, donne des vapeurs qui attaquent le verre. . . . . **Fluorure** ou **Fluosilicate.**
  - **Résidu.** On le fait bouillir avec de l'eau, puis on épuise par le *sulfure de carbone* . . . .
    - **Solution sulfocarbonique** de soufre, qui reste après l'évaporation, et provient de. . . . . **Hyposulfite.**
    - **Résidu.** On le chauffe au rouge sombre, avec un excès de carbonate de soude dans la spirale de platine. On dissout dans l'eau, on filtre, on évapore en présence de HCl, enfin on reprend avec AzO^5 dilué. . . . .
      - *Solution aqueuse* dans laquelle un sel de baryte donne un précipité blanc de sulfate insoluble dans les acides étendus. . . . . **Sulfate.**
      - *Résidu* de silice, insoluble dans les acides étendus et dans la perle de sel de phosphore. . **Silicate.**

- **Liqueur.** — On la divise en deux parties très inégales . . . .
  - **Une petite quantité,** traitée par l'iodure de potassium ioduré, donne un précipité blanc de sulfate de baryte qui caractérise le. . . . . **Sulfite.**
  - Le reste est acidifié par l'*acide acétique*. On fait d'abord passer dans la liqueur froide un *courant d'air*, puis on distille une partie du liquide en recevant le produit dans une lessive caustique étendue. . . . .
    - **Partie volatile.** . . . .
      - Le courant gazeux présente l'*odeur sulfhydrique*. — Il noircit le papier d'acétate de plomb. . . . . **Sulfure.**
      - L'odeur du produit distillé est *prussique*. La liqueur alcaline contenant le liquide distillé fournit du bleu de Prusse. . . . . **Cyanure.**
    - **Liqueur résidu.** On la neutralise incomplètement par la soude et on la divise en deux parties inégales. . . .
      - **Une petite partie** traitée par l'eau de brome et le sulfure de carbone décèlera. . . . . **Iodure.**
      - **La partie principale** est additionnée à froid de permanganate jusqu'à *coloration rose*. On filtre puis on ajoute de l'hydrate de baryte jusqu'à décoloration. On filtre de nouveau. On acidifie alors par l'acide nitrique et l'on verse du *nitrate d'argent* en léger excès. On filtre . . . .
        - **Précipité** de couleur claire. On lave et traite, dans un petit appareil distillatoire, par le *zinc* et l'acide sulfurique étendu. On distille en partie la liqueur.
          - *Liqueur distillée.* Odeur prussique. Chercher à obtenir le bleu de Prusse. . . . . **Cyanure** ou **Prussiate.**
          - *Liqueur résidu.* On la neutralise et la divise en deux portions. . . . .
            - 1. Par *eau de chlore* et *sulfure* de carbone coloration *brune*. . . . . . **Bromure.**
            - 2. Par le bichromate et l'acide sulfurique : *acide chlorochromique*. . . **Chlorure.**
        - **Liqueur.** On élimine l'argent et la baryte par un carbonate alcalin. On filtre, évapore à sec et calcine. On reprend par l'eau, et, dans la solution, aiguisée d'acide nitrique, on verse à nouveau de l'*azotate d'argent*. . . . .
          - **Précipité** de chlorure ou de bromure d'argent ; on les distinguera comme ci-dessus :
            - Le bromure provient d'un. . . . . **Bromate.**
            - Le chlorure provient d'un. . . . . **Chlorate.**
          - **Rien.** Se reporter à la liqueur primitive pour. . . . . **Nitrate.**

RECHERCHE DES ACIDES DANS UN MÉLANGE DE SELS ALCALINS.

APPENDICE.

En outre, il est nécessaire de se reporter à la liqueur primitive pour reconnaître ou distinguer les acides suivants.

Acide carbonique. — Traiter par un acide la matière (avant même de la dissoudre si elle est solide) et recueillir le gaz qui se dégage dans de l'eau de chaux. Arrêter au besoin les autres acides volatils (SO^2, etc.), au moyen d'un flacon laveur.

Acide borique. — La liqueur primitive, acidifiée par l'acide chlorhydrique, donne sur le papier de curcuma, chauffé avec précaution, une coloration rouge sang qui vire au bleu gris par le carbonate de soude. — La substance primitive, chauffée sur le fil de platine avec du fluorure de calcium et du sulfate acide de potasse, donne du *fluorure de bore* qui colore en vert la flamme de la lampe Bunsen. — Raies caractéristiques au spectroscope.

Acide nitrique. — Après avoir éliminé dans la liqueur primitive les acides précipitables par la baryte, au moyen du *chlorure de baryum*, on chasse les acides volatils et surtout l'acide nitreux, par distillation en présence de l'acide acétique, enfin l'acétate (ou le sulfate) d'argent précipite les iodures, bromures et chlorures qui pourraient encore prêter à la confusion.

C'est alors que : 1° on mélange une partie de la liqueur avec son volume d'acide sulfurique, en refroidissant avec soin, puis on ajoute du sulfate de fer cristallisé. Coloration variant du rose au brun rougeâtre.

2° On évapore à sec une autre partie, et le résidu chauffé dans un tube à essais avec du cuivre et de l'acide sulfurique donne des vapeurs rutilantes.

Sulfocyanure. — On le reconnaît en acidifiant la liqueur primitive, ou celle qui résulte du traitement par le nitrate de baryte, puis on y verse du perchlorure de fer, et on agite avec de l'éther qui se colore en rouge foncé (même en présence des prussiates qui peuvent simultanément fournir un précipité bleu).

Ferrocyanure. — Précipité bleu par le perchlorure de fer, dans la liqueur primitive.

Ferricyanure. — Le perchlorure de fer ne donne pas de précipité, ou, s'il en donne un, on le sépare par le filtre; on ajoute alors du protosel de fer qui donne un nouveau précipité bleu.

ACIDES MÉLANGÉS. — REMARQUES.

A. — L'oxydation par le permanganate doit se faire à froid. On filtre la liqueur dès que la coloration rose devient persistante. Les acides du soufre et du phosphore passent à l'état de sulfate et de phosphate ; les cyanure et sulfocyanure à l'état de cyanate. L'iodure est précipité en majeure partie à l'état d'iode libre : c'est pourquoi la recherche de l'iodure s'effectue au moyen de l'eau de chlore ou de l'eau de brome, sur une petite partie de la liqueur acétique, en ayant soin d'ajouter le réactif jusqu'à coloration du liquide (soit par l'iode précipité, soit par le réactif lui-même), faute de quoi l'action du chlore ou du brome portant d'abord sur des acides oxydables (acide sulfureux, sulfhydrique ou autres), l'iodure pourrait passer inaperçu.

B. — La distinction entre le sulfite et l'hyposulfite est toujours délicate. La précipitation par les sels de baryte étant incomplète, ou même nulle quand les liqueurs sont étendues, cette recherche ne peut avoir lieu que dans la liqueur qui ne précipite plus par la baryte. On aura soin, évidemment, de s'assurer que le précipité blanc, obtenu sous l'influence de l'iodure de potassium, est bien insoluble dans les acides, attendu que dans ces circonstances il peut se produire du phosphate de baryte, provenant du phosphite par exemple, mais ce sel est soluble dans les acides. Quant à l'hyposulfite, s'il s'agit de le caractériser à ce moment, on se servira de la précipitation du soufre en présence des acides forts, ou de l'acide acétique à l'ébullition.

C. — C'est aussi le cas, à propos de l'acide hyposulfureux, de faire observer qu'un même acide peut se présenter à divers endroits dans le cours de l'analyse et d'insister sur le parti qu'on en peut tirer pour la détermination.

Dans le tableau nous indiquons l'hyposulfite à trois places distinctes à côté d'acides très différents.

1° A côté du sulfite, à cause du dégagement d'acide sulfureux sous l'influence des acides minéraux.

2° A côté du sulfate, à cause du précipité de soufre provenant de la décomposition du précipité d'hyposulfite de baryte par l'acide chlorhydrique. Ce précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, ne doit pas être confondu avec le sulfate de baryte.

3° Enfin, dans les sels non précipitables par la baryte (influence de la concentration), quand il s'agit de distinguer le sulfite en présence de l'hyposulfite.

En résumé, cela revient à puiser des renseignements pour la reconnaissance d'un même acide, à trois sources distinctes.

Le sulfocyanure fournit également trois séries de réactions caractéristiques tirées :

1° de sa volatilité ; 2° de sa facile oxydation par le permanganate ; 3° de sa décomposition en présence du zinc et de l'acide sulfurique qui fournit de l'acide prussique quand l'oxydation ne l'a pas déjà transformé en cyanate.

D. — On ne perdra pas de vue non plus qu'un mélange de sulfure et de cyanure fournit quand on le chauffe une certaine quantité de sulfocyanure. On devra donc déterminer finalement la présence du sulfocyanure dans la liqueur préventive ainsi qu'il est dit dans l'Appendice.

N° 15.

RECHERCHE DES ACIDES DANS UN MÉLANGE DE SELS SODIQUES DISSOUS.

- I. Une portion de la liqueur acidulée par l'acide acétique est traitée par *hydrogène sulfuré* jusqu'à refus et, s'il est besoin, à l'ébullition . . . . .
  - **Précipité**. . . . . . .
    - Jaune ou rougeâtre . . . . . **Stannate. — Antimoniate. — Arséniate. — Arsénite.**
    - Noir . . . . . **Tungstate. — Molybdate.**
    - Noir à éclat métallique (iode) qui finit par disparaître . . . . **Iodate. — Périodate.**
  - **Liqueur.** — On y ajoute du *sulfure de sodium* . . . . .
    - Précipité couleur chair . **Manganate** ou **Permanganate.**
    - Précipité verdâtre . . . **Chromate.**
- II. La liqueur, légèrement alcaline, et aussi concentrée que possible, est additionnée de *nitrate de baryte* tant qu'il se forme un précipité. On filtre.
  - **Précipité.** On l'égoutte et on l'essore, puis on le traite par l'*acide chlorhydrique* étendu dans un petit appareil distillatoire. On a ainsi . . . . .
    - 1° **Un dégagement gazeux** que l'on reçoit dans de l'*eau de chaux* après en avoir constaté l'odeur . . . . .
      - **Gaz inodore** (CO^2). La liqueur chlorhydrique retient de l'*ammoniaque*. . . . . **Cyanate.**
      - **Gaz à odeur piquante** et sulfureuse. — L'eau de chaux dans laquelle il a été recueilli, traitée par l'*eau de brome*, puis par un *sel de baryte*, fournit un *précipité blanc* de sulfate de baryte . . . . . **Sulfite** ou **Hyposulfite** (voir plus bas).
    - 2° **Une liqueur.** On l'évapore à sec, on reprend par l'eau et on précipite par l'*hydrate de baryte*. Ce précipité est divisé en trois portions. .
      - *a.* Une première portion est traitée au bain-marie par le sulfate de soude, puis par l'acide nitrique étendu. On agite et filtre. Dans la liqueur on verse du *molybdate d'ammoniaque*. . . . .
        - **Précipité jaune**, à froid. . . . . **Phosphate.**
        - **Rien.** On neutralise, puis on ajoute de l'acide sulfureux. *Précipité rouge* de sélénium . . . . . **Sélénite.**
      - *b.* Une seconde portion, traitée par l'*acide sulfurique* dans un appareil distillatoire, donne naissance à un mélange d'*acide carbonique* et *oxyde de carbone* . . . . . **Oxalate.**
      - *c.* Une troisième portion soumise, dans un creuset en plomb, à l'action de l'*acide sulfurique*, fournit des vapeurs qui attaquent le verre . . . . . **Fluorure** ou **Fluosilicate.**
    - 3° **Un résidu.** On le fait bouillir avec de l'eau et on épuise par le sulfure de carbone, après quoi on fond avec du carbonate de soude, on reprend par l'eau, on filtre et on évapore *à sec* en présence de l'acide nitrique. On a ainsi . . . . .
      - 1° **Une liqueur sulfocarbonique**; si elle contient du soufre il provient d'un. . . . . **Hyposulfite.**
      - 2° **Un résidu insoluble** dans l'eau acidulée, même bouillante. . . . . **Silicate.**
      - 3° **Une liqueur** que l'on fait bouillir avec de l'*acide chlorhydrique*, puis on verse du *nitrate de baryte*, ce qui donne. . . . .
        - Un *précipité blanc* . . . . . **Sulfate.**
        - *Une liqueur* dans laquelle l'acide sulfureux provoque un précipité rouge de sélénium. . . . . **Séléniate.**
  - **Liqueur.** On la divise en deux parties inégales. . . . . .
    - a. **Une petite quantité** est traitée par l'*iodure de potassium ioduré* tant que l'iode se décolore. Dans ces conditions l'hyposulfite passe à l'état de tétrathionate, et le sulfite devient sulfate qui *précipite en blanc la baryte* . . . . . **Sulfite.**
    - b. **La partie principale** est ensuite acidifiée par l'acide acétique en excès notable (proportionné à la quantité d'acides volatils qu'il s'agit de déplacer). On fait d'abord passer un courant, à froid, puis on porte à l'ébullition et on reçoit la partie distillée dans une lessive de potasse largement étendue. Si la liqueur chauffée verdit, c'est un indice de la présence des prussiates. (*Nota.* S'il n'y a pas d'acides volatils on évitera de chauffer.) On a. . . . .
      - 1. **Solution dans la potasse.** Sans s'occuper de l'acide sulfureux, on examine la couleur et l'odeur du produit volatilisé. . . . .
        - 1° *Odeur sulfhydrique.* Le courant d'air noircit le papier d'acétate de plomb. Distinguer dans la liqueur alcalinisée le séléniure par le *nitroprussiate* qui ne colore que le sulfure. . . . . **Sulfure.**
        - 2° *Odeur prussique.* Faire le bleu de Prusse au moyen des proto et persel de fer, puis acide chlorhydrique étendu. **Cyanure** ou **Sulfocyanure.**
        - 3° *Odeur nitreuse* et vapeurs rutilantes. — Faire le nitrite cobaltico-potassique. . . . . **Nitrite.**
        - 4° *Odeur chlorée.* (Le mieux est de faire passer, à froid, un courant d'air pour entraîner les vapeurs.). . . . **Chlorite** ou **Hypochlorite.**
      - 2° **Solution acétique.** On la neutralise incomplètement par la soude. Et on la divise en trois parties inégales. . . . . . .
        - 1° **Une petite partie** traitée par l'*eau bromée* et le *sulfure de carbone* décèle. . . . . **Iodure.**
        - 2° **Une seconde partie** presque complètement neutralisée est traitée par l'*acétate de plomb* . . . . . .
          - **Précipité blanc**. . . . . **Phosphite.**
          - **Rien.** Le nitrate d'argent donne un *précipité d'abord blanc* qui noircit à chaud . . . . . **Hypophosphite.**
        - 3° **La partie principale** est traitée à froid par le *permanganate* jusqu'à coloration rose. On filtre et on ajoute de l'*hydrate de baryte* jusqu'à réaction alcaline et décoloration de la liqueur. On filtre de nouveau, ce qui donne.
          - **Précipité.** On le traite par l'*acide nitrique* étendu . . . . . .
            - **Résidu** de sulfate de baryte. Il vient des. . . . . **Acides du soufre.**
            - **Liqueur.** On la traite au bain-marie par le *sulfate de soude*, et après filtration, par le molybdate d'ammoniaque; *précipité jaune* à froid . . . . . **Phosphite** ou **Hypophosphite.**
            - La liqueur nitrique contient AzH^3, quand il s'est formé du *cyanate* venant de . . . . . **Cyanure** ou **Sulfocyanure.**
          - **Liqueur alcaline.** On acidifie par un peu de AzO^5, puis *nitrate d'argent* en léger excès. (Filtrer bouillant pour bromate, acétate.)
            - **Précipité clair.** On lave et traite dans petit appareil distillateur par $Zn + SO^3$ dilué. On distille en partie la liqueur . . . . . .
              - **Liqueur distillée.** Faire le bleu de Prusse si l'odeur indique HCy, et se reporter à LP pour séparer. . . . . **Cyanure. Sulfocyanure. Prussiates.**
              - **Liqueur résidu.** On neutralise et on divise en deux. . . . . .
                - 1° Par *eau de chlore* et *sulfure de carbone*, couleur brune. . . . **Bromure.**
                - 2° Par *bichromate* et *acide sulfurique*, acide chlorochromique. . **Chlorure.**
            - **Liqueur chaude.** On élimine l'argent et la baryte par un *carbonate alcalin*. On filtre, évapore à sec et calcine. On reprend par l'eau et traite par $AgOAzO^5$. . .
              - **Précipité.** On divise en deux parties pour distinguer comme ci-dessus bromure et chlorure provenant de. . . . . **Bromate** et **Chlorate** ou **Perchlorate.**
              - **Rien.** Chercher dans la liqueur primitive le. . . . . **Nitrate.**

N° 16.

VOIE HUMIDE

DISSOLUTION DE LA SUBSTANCE A ANALYSER

On traite la matière par l'*eau froide*, puis par l'*eau bouillante*. . . . . .

- **Solution**. On y ajoute du *carbonate de soude* tant qu'il se forme un précipité, puis on fait bouillir quelque temps. .
  - **Liqueur** qui servira pour la recherche des *acides*. Elle peut contenir en outre les *alcalis*, qu'il sera bon de caractériser afin d'éliminer l'ammoniaque, s'il y en a beaucoup, avant la recherche générale des acides.
  - **Précipité**. On le dissout à chaud dans l'acide nitrique étendu de 3 *ou* 4 volumes d'eau. Cette solution, légèrement acide, sert à la recherche des *bases*.
- **Résidu**. On le soumet successivement à l'action de l'*acide nitrique*, de l'*acide chlorhydrique*, enfin de l'*eau régale*. On obtient. . . . .
  - **Diverses solutions acides** que l'on soumet séparément à un traitement analogue à celui ci-dessus indiqué pour la solution aqueuse.
  - **Un nouveau résidu insoluble** que l'on fait bouillir ou plutôt fondre avec du *carbonate de soude*. On reprend par l'acide nitrique étendu jusqu'à complète dissolution. . . . .
    - Solution sodique d'*acides*.
    - *Résidu* dont on termine la dissolution en s'aidant successivement :
      De la *potasse fondante;*
      Du *sulfate acide de potasse* à chaud;
      De l'*eau régale fluorhydrique*.

APPENDICE. — Il est bien entendu que la *soude*, ainsi que les acides *carbonique* et *nitrique*, seront recherchés à part sur la substance primitive, avant l'introduction du carbonate de soude *ou* des nitrates. (Voir le Tableau des acides.)

N° 17 EXAMEN SÉPARÉ DE LA SUBSTANCE INSOLUBLE DANS LES ACIDES

Dans une détermination rapide, il est parfois plus avantageux, quand on a épuisé par les acides chlorhydrique et nitrique, de diriger la recherche en tenant compte seulement des corps suivants, qui se présentent le plus fréquemment : sulfates de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb ; chlorures de plomb, de mercure (calomel) et d'argent. Silice, fluorure de calcium et fluosilicate de baryte, fer chromé, aluminates fortement chauffés, ou combinaisons du même genre. Les cyanures et ferrocyanures sont solubles dans l'acide nitrique bouillant. Le protochlorure de mercure se dissout dans HCl.

Enfin les acides stannique ou antimonique sont solubles dans l'eau régale.

La substance insoluble est humectée avec un peu de *sulfhydrate d'ammoniaque*. Le produit :

- **Devient noir.** On fait digérer avec AzH^4S (au bain-marie). On étend d'eau et l'on filtre.
  - **Résidu.** On le traite par l'acide nitrique à l'ébullition, et on y cherche. . . . .
    - Par l'*acide sulfurique*. . . **Plomb.**
    - Par l'*acide chlorhydrique*. **Argent.**
  - **Solution.** On la fait bouillir pour chasser HS, puis on ajoute AzO^5 et l'on cherche, dans des portions séparées. . . . .
    - Par BaCl. . . . . **Acide sulfurique.**
    - Par $AgOAzO^5$. . . . . . . **Acide chlorhydrique. Acide bromhydrique. Acide iodhydrique.**
- **Reste blanc ou peu coloré.** La substance primitive (ou le résidu lavé de l'opération précédente) est fondue avec le carbonate de soude en excès. On reprend par l'eau.
  - **Solution.** On y cherche les acides. . . . . **Sulfurique. Silicique.**
  - **Résidu blanc** de carbonates terreux. On le dissout dans l'acide chlorhydrique. . . . . **Baryum. Strontium. Calcium.**
  - Nota. — Rechercher à part sur la substance primitive au moyen de l'acide sulfurique. . . . . **Fluorure. Fluosilicate.**
  - **Résidu coloré** insoluble dans HCl (fer chromé, etc.). On l'attaque par la potasse fondante ou le bisulfate. **Fer chromé, etc.**

MÉTHODES MIXTES

ANALYSE PYROGNOSTIQUE

I. — ÉLÉMENTS RÉDUCTIBLES ET VOLATILS. — TACHES MÉTALLIQUES

COULEUR de la FLAMME	TACHE MÉTALLIQUE	SOLUBILITÉ dans L'ACIDE NITRIQUE (D = 1,15)	TACHE D'OXYDE	TACHE D'IODURE		TACHE DE SULFURE		NOM DES ÉLÉMENTS
				COULEUR	Après traitement PAR AzH^3	COULEUR	Après traitement PAR AzH^4S	
Verte.	Noire (bord brun).	Très peu soluble.	Blanche.	Brune.	Disparaît.	Noire ou brune.	Disparaît.	**Tellure.**
Bleu bleuet.	Rouge cuivré (bord brique).	Id.	Id.	Id.	Résiste.	Jaune orange.	Orange.	**Sélénium.**
Vert pâle.	Noire (bord brun).	Id.	Id.	Rouge orange.	Disparaît.	Orange.	Disparaît.	**Antimoine.**
Bleu livide.	Noire (bord brun).	Id.	Id.	Jaune.	Disparaît.	Jaune.	Disparaît.	**Arsenic.**
Bleuâtre.	Noire (bord brun).	Peu soluble.	Blanc jaunâtre.	Bleu brunâtre (bord irisé).	Rouge à jaune.	Brune.	Résiste.	**Bismuth.**
Ne change pas.	Grise.	Id.	Manque.	Rouge vif.	Disparaît momentanément.	Noire.	Résiste.	**Mercure.**
Vert pré.	Noire (bord brun).	Id.	Blanche.	Jaune citron.	Résiste.	Noire (bord gris bleu).	Résiste.	**Thallium.**
Bleu pâle.	Noire (bord brun).	Soluble.	Jaune clair.	Jaune.	Disparaît.	Rouge brun (puis noire).	Résiste.	**Plomb.**
Ne change pas.	Noire (bord brun).	Id.	Brune (bord blanc).	Blanche.	Blanche.	Jaune.	Résiste.	**Cadmiun.**
Bleu indigo.	Noire (bord brun).	Id.	Blanche.	Blanche.	Blanc jaunâtre.	Jaunâtre.	Résiste.	**Indium.**

ANALYSE PYROGNOSTIQUE

Cette méthode complète heureusement, dans beaucoup de cas, les essais par voie humide.

Le principal avantage provient de la facilité avec laquelle on fait subir à un même enduit métallique un grand nombre de réactions diverses. (Voir Tableau .)

Aussi est-il superflu d'indiquer ici des vérifications.

Pour ce tableau d'ailleurs, ainsi que pour le suivant, il suffit de se reporter aux vérifications qui se trouvent à la Voie sèche, Tableau n° 2. (Couleur des perles, et sulfures produits par fusion ignée en présence de l'hyposulfite de soude.)

Il convient de noter aussi, à propos de la désagrégation au moyen de l'hyposulfite, la facilité avec laquelle on caractérise les *cyanures* ou les *prussiates* en mettant à profit le sulfocyanure de sodium qui résulte de la réaction et qui se colore en rouge en présence du perchlorure de fer.

REMARQUES.

Plusieurs éléments usuels ou rares sont caractérisés par cette voie d'une manière particulièrement nette.

Parmi les métaux usuels qui fournissent un enduit, nous citerons le bismuth et le plomb.

Sont aussi dans le même cas plusieurs éléments rares comme le sélénium, le tellure, l'indium ; et, parmi les métaux qui ne fournissent pas d'enduit, le palladium, l'iridium et le rhodium sont reconnus plus facilement que par la voie humide.

Enfin les manipulations sur la baguette de charbon, les attaques sur la spirale de platine deviennent plus commodes, tout en gagnant au point de vue de la précision.

No 19.

ANALYSE PYROGNOSTIQUE

II. — ÉLÉMENTS NON VOLATILS. — RÉDUCTION SUR LA BAGUETTE DE CHARBON

Le produit de la réduction est sous forme de :	**Globules métalliques**	Jaunes, ductiles. — Solubles dans l'*eau régale* (Pourpre de Cassius)			**Or.**
		Blancs, ductiles. — Solubles dans l'*acide nitrique*. — Insolubles dans l'*acide chlorhydrique*			**Argent.**
		Blancs, ductiles. — Solubles dans l'*acide chlorhydrique*. — Insolubles dans l'*acide nitrique*			**Étain.**
		Rouges, friables			**Cuivre.**
	Poudre ou **paillettes** non fondues.	Non magnétiques et réductibles, dans la flamme oxydante, par le *carbonate de soude* seul	Masses grises spongieuses	Soluble dans AzO^5 *bouillant*.	**Palladium.**
				Soluble dans l'*eau régale* seulement	**Platine.**
			Poudre grise insoluble dans l'*eau régale*.	Attaquable par le *bisulfate de potasse*	**Rhodium.**
				Inattaquable par le *bisulfate*.	**Iridium.**
		Magnétiques	Noires		**Fer.**
			Blanches on les dissout dans AzO^5. Sur une bande de papier à filtre on a	*Tache verte*	**Nickel.**
				Tache rougeâtre. — Perle de borax bleue	**Cobalt.**

ANALYSE PYROGNOSTIQUE

III. — ÉLÉMENTS IRRÉDUCTIBLES

On les mélange avec du *salpêtre* et du *carbonate de soude* de soude, et on les traite au feu d'oxydation dans la spirale de platine. La masse fondue est de couleur.	**Blanche** ou incolore. On reprend par l'eau, puis on évapore à sec avec acide chlorhydrique.	*Tout se dissout.* Chercher.	**Molybdène.** **Tungstène.** **Titane.** **Tantale,** etc.
		Résidu insoluble. Perle de sel de phosphore	**Silicium.**
	Jaune. La solution dans l'acide acétique faible.	*Précipite en jaune* les sels de plomb (perle de borax verte dans [FO] ou [FR]). . . .	**Chrome.**
		Précipite en jaune par le nitrate d'argent.	**Vanadium.**
	Bleu verdâtre. On reprend par l'eau. .	*Solution verte* qui rougit en présence de l'acide acétique. Perle de borax violette dans [FO].	**Manganèse.**

N° 21.

RECHERCHE QUALITATIVE DE QUELQUES ALCALOIDES ORGANIQUES USUELS

I. Leur volatilité permet de séparer immédiatement par distillation en présence des alcalis caustiques. . . . . **Aniline. Nicotine. Cicutine.**

II. A une partie de la solution on ajoute goutte à goutte de la *lessive de potasse*. . . . .

- Liqueur alcaline. On la neutralise. . . . .
  - Une partie réduit l'*acide iodique*. . . . **Morphine.**
  - Rien par l'acide iodique ni par le perchlorure de fer. . . . . **Atropine.**
- Précipité. On le redissout, dans très peu d'acide sulfurique, puis on ajoute du *bicarbonate de soude*. . . . .
  - Précipité. On le traite par l'éther. . . .
    - Résidu insoluble. . . . . . . **Cinchonine.**
    - Liqueur. — On chasse l'éther et on fait agir le *chlore* et *l'ammoniaque*. . .
      - Rien. . . **Narcotine.**
      - Coloration *verte*. . **Quinine.**
  - Liqueur. On l'évapore presque à sec. . .
    - Une portion, traitée par l'*acide azotique*, se colore en *rouge*. **Brucine.**
    - Une autre, traitée à chaud par l'*acide chlorhydrique*, se colore en *rouge*. . . . . . **Vératrine.**
    - Une autre, tout à fait desséchée, traitée par l'*acide sulfurique*, se colore en *rouge*. . . **Salicine.**
    - Une autre enfin, en présence du bichromate et de l'acide sulfurique, se colore en *violet pourpre*. . . . . **Strychnine.**

I. — VÉRIFICATIONS (*Voir le* **Tableau des solubilités**, *ci-contre*).

Aniline. . . . . . . Coloration bleue sous l'influence d'une solution étendue de chlorure de chaux.

Nicotine. . . . . . Odeur spéciale. — Solubilité notable dans l'eau.

Cicutine. . . . . . Odeur faible. — Peu soluble dans l'eau. — Précipitée en blanc par l'eau de chlore.

Morphine. . . . . Réduit l'acide iodique (l'ammoniaque fonce la teinte). — Coloration bleue du perchlorure de fer.

Atropine. . . . . . Le chlorure d'or donne un chlorure double cristallisé.

Cinchonine. . . . Ne se colore pas quand on traite successivement par le chlore et l'ammoniaque.

Narcotine. . . . . Colorée en rouge quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique peu concentré.

Quinine. . . . . . . Coloration verte par le chlore et l'ammoniaque. Cette couleur passe au rose-rouge sous l'influence du prussiate jaune.

Brucine . . . . . . La coloration rouge par l'acide nitrique disparaît peu à peu et devient jaune par la chaleur. L'addition d'un réducteur (protochlorure d'étain ou sulfhydrate d'ammoniaque) provoque alors la production d'une belle couleur violette.

Vératrine. . . . . Isolée elle fond à + 115. — Propriété sternutatoire énergique.

Salicine. . . . . . La couleur rouge qui résulte de l'action de l'acide sulfurique à froid disparaît par addition d'eau.— Si la quantité est notable, faire bouillir avec l'acide chlorhydrique étendu et chercher le glucose.

Strychnine . . . La réaction de l'acide sulfurique et du bichromate sur la strychnine est masquée ou empêchée en présence de la morphine.

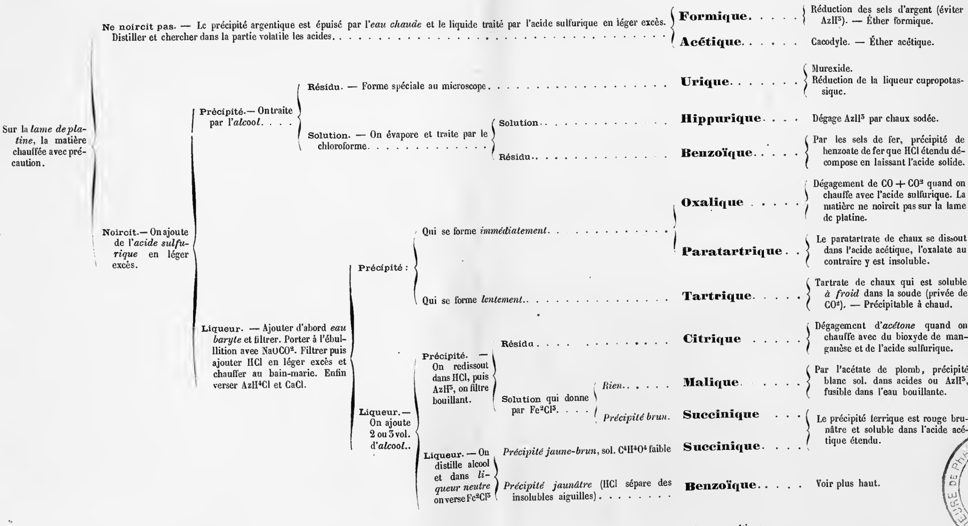
II. — TABLEAU DES SOLUBILITÉS

Contrôler en premier lieu les diverses solubilités des corps en agitant successivement : 1° la solution sulfurique ; 2° et, après elle, la solution alcalinisée par l'ammoniaque, d'abord avec de l'*essence de pétrole*, puis avec du *chloroforme*, ensuite avec de la *benzine* et enfin avec de l'*alcool amylique* conformément au Tableau ci-dessous, qui peut servir en outre pour la recherche qualitative de certains alcaloïdes dont il n'est pas fait mention au Tableau des déterminations.

	LE PÉTROLE DISSOUT D'ABORD :	PUIS LE CHLOROFORME ENLÈVE :	LA BENZINE DISSOUT ENSUITE :	ALCOOL AMYLIQUE
Premier traitement. La liqueur étant acide	Pipérin (qui cristallise par évaporation).	**Caféine** (cristallise par évaporation).	**Caféine** (nouvelle proportion).	»
	Acide picrique (id.).	**Cantharidine** (id.).	»	»
	Camphre (id.).	**Digitaline.**	»	»
	Phénols.	**Théobromine.**	»	»
	Essences diverses.	**Narcotine.**	»	»
		Thébaïne.	»	»
	Nota. — Cités seulement pour mémoire.	**Papavérine.**	»	»
Second traitement. La liqueur est alcalinisée par l'*ammoniaque*.	**Strychnine** (cristall.).	**Cinchonine**	»	**Morphine.**
	Brucine (cristallis.).	**Codéine.**	»	**Narcéine.**
	Nicotine.	**Atropine.**	»	»
	Cicutine.	*Strychnine*. . (traces)	»	»
	Aniline (et analogues).	*Brucine*. . . (traces)	»	»
	Triméthylamine.	*Quinine*. . . (traces)	»	»
	Quinine.	*Cicutine*. . . (traces)	»	»
	Vératrine.	*Nicotine*. . . (traces)	»	»
	»	*Thébaïne*. . (traces)	»	»
	»	*Morphine*, peu à peu.	»	»
	»	*Narcéine* (traces).	»	»

N° 23

DÉTERMINATION DE QUELQUES ACIDES ORGANIQUES DANS UN MÉLANGE DE SELS ALCALINS



VÉRIFICATIONS — En général, chercher à obtenir les éthers des acides en question.

Sur la *lame de platine*, la matière chauffée avec précaution.

- **Ne noircit pas.** — Le précipité argentique est épuisé par l'*eau chaude* et le liquide traité par l'acide sulfurique en léger excès. Distiller et chercher dans la partie volatile les acides :
  - **Formique.** — Réduction des sels d'argent (éviter AzH^3). — Éther formique.
  - **Acétique.** — Cacodyle. — Éther acétique.
- **Noircit.** — On ajoute de l'*acide sulfurique* en léger excès.
  - **Précipité.** — On traite par l'*alcool*.
    - **Résidu.** — Forme spéciale au microscope → **Urique.** — Murexide. Réduction de la liqueur cupropotassique.
    - **Solution.** — On évapore et traite par le chloroforme :
      - **Solution** → **Hippurique.** — Dégage AzH^3 par chaux sodée.
      - **Résidu** → **Benzoïque.** — Par les sels de fer, précipité de benzoate de fer que HCl étendu décompose en laissant l'acide solide.
  - **Liqueur.** — Ajouter d'abord *eau baryte* et filtrer. Porter à l'ébullition avec $NaOCO^2$. Filtrer puis ajouter HCl en léger excès et chauffer au bain-marie. Enfin verser AzH^4Cl et CaCl.
    - **Précipité :**
      - Qui se forme *immédiatement* :
        - **Oxalique.** — Dégagement de $CO + CO^2$ quand on chauffe avec l'acide sulfurique. La matière ne noircit pas sur la lame de platine.
        - **Paratartrique.** — Le paratartrate de chaux se dissout dans l'acide acétique, l'oxalate au contraire y est insoluble.
      - Qui se forme *lentement* → **Tartrique.** — Tartrate de chaux qui est soluble *à froid* dans la soude (privée de CO^2). — Précipitable à chaud.
    - **Liqueur.** — On ajoute 2 ou 3 vol. d'*alcool*.
      - **Précipité.** — On redissout dans HCl, puis AzH^3, on filtre bouillant.
        - **Résidu** → **Citrique.** — Dégagement d'*acétone* quand on chauffe avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.
        - **Solution** qui donne par Fe^2Cl^3 :
          - *Rien* → **Malique.** — Par l'acétate de plomb, précipité blanc sol. dans acides ou AzH^3, fusible dans l'eau bouillante.
          - *Précipité brun* → **Succinique.** — Le précipité ferrique est rouge brunâtre et soluble dans l'acide acétique étendu.
      - **Liqueur.** — On distille alcool et dans *liqueur neutre* on verse Fe^2Cl^3 :
        - *Précipité jaune-brun*, sol. $C^4H^4O^4$ faible → **Succinique.** — Le précipité ferrique est rouge brunâtre et soluble dans l'acide acétique étendu.
        - *Précipité jaunâtre* (HCl sépare des insolubles aiguilles) → **Benzoïque.** — Voir plus haut.

NOTA. — Après la séparation des derniers acides ci-dessus à l'état de succinate ou benzoate de fer le résidu liquide peut retenir des traces des acides formique et acétique.

2611. — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.